

## ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ

## Методы определения мышьяка

Alloy cast iron.  
Methods for determination of arsenic

ГОСТ  
2604.11—85

Взамен  
ГОСТ 2604.11—77

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 22 апреля 1985 г. № 1130 срок действия установлен

с 01.07.86  
до 01.07.91

## Несоблюдение стандарта преследуется по закону

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 2604.0—77.

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

## 2.1. Сущность метода

43  
Метод основан на образовании синего мышьяково-молибденового комплекса в результате взаимодействия пятивалентного мышьяка с молибденово-кислым аммонием в присутствии восстановителя — аскорбиновой кислоты или сернистого гидразина. Мышьяк предварительно определяют от сопутствующих элементов чугуна дистилляцией в виде треххлористого мышьяка из солянокислого раствора в присутствии бромистого калия и сернистого гидразина.

## 2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Прибор для определения мышьяка по ГОСТ 14204—69.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★



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, раствор массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Гидразин серноокислый по ГОСТ 5841—74, растворы массовой концентрацией 50 и 1,5 г/дм<sup>3</sup>.

Раствор восстановительный: раствор серноокислого гидразина массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup> смешивают с раствором бромистого калия массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> в отношении 2:1, готовят непосредственно перед употреблением, если выпадает в осадок гидразин, раствор слегка подогревают перед смешиванием.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор массовой концентрацией 400 г/дм<sup>3</sup>.

Фенолфталеин, спиртовой раствор массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—72.

Калий марганцовоокислый по ГОСТ 20490—75, раствор массовой концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний молибденовоокислый по ГОСТ 3765—78.

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

Кислота хлорная.

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

Кислота аскорбиновая, раствор массовой концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup>.

Ангидрид мышьяковистый рафинированный по ГОСТ 1973—77.  
Натрий мышьяковистокислый орто ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ).

Стандартные растворы мышьяка:

раствор А массовой концентрацией  $0,0001 \text{ г/см}^3$ .  $0,132 \text{ г}$  мышьяковистого ангидрида растворяют в  $5 \text{ см}^3$  раствора гидрата окиси натрия в стакане вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , нейтрализуют раствором серной кислоты  $1 : 4$  по фенолфталеину и переводят в мерную колбу вместимостью  $1 \text{ дм}^3$ , доливают водой до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора мышьяка из мышьяковистокислого натрия орто:  $0,256 \text{ г}$  мышьяковистокислого натрия орто растворяют в мерной колбе вместимостью  $1 \text{ дм}^3$  в воде, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор Б массовой концентрацией  $0,00001 \text{ г/см}^3$ .  $10 \text{ см}^3$  стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

Индикаторная бумага универсальная.

### 2.3. Проведение анализа

#### 2.3.1. Определение мышьяка с серномолибдатным реактивом

Навеску чугуна массой  $1 \text{ г}$  (при массовой доле мышьяка  $0,01 - 0,05 \%$ ) и  $0,2 \text{ г}$  (при массовой доле мышьяка свыше  $0,05 \%$ ) помещают в стакан или колбу вместимостью  $250-300 \text{ см}^3$ , приливают  $20 \text{ см}^3$  смеси соляной и азотной кислот и  $20 \text{ см}^3$  серной кислоты  $1 : 1$ . Растворяют навеску при умеренном нагревании и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают  $20 \text{ см}^3$  соляной кислоты и количественно с помощью  $25-30 \text{ см}^3$  воды переносят в колбу дистилляционного аппарата. Приливают  $15 \text{ см}^3$  восстановительного раствора и быстро соединяют колбу с холодильником. Отгонку треххлористого мышьяка ведут при умеренном нагревании.

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.

Дистиллят собирают в стакан-приемник (мензурку) вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , в который предварительно налито  $10 \text{ см}^3$  воды. Отгоняют не менее  $\frac{2}{3}$  первоначального объема раствора. Дистиллят переводят в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , 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 см<sup>3</sup> помещают аликвотную часть раствора 20 см<sup>3</sup>, прибавляют по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски. Приливают 15 см<sup>3</sup> воды, 4 см<sup>3</sup> серномолибдатного реактива и 2 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина массовой концентрацией 1,5 г/дм<sup>3</sup>. 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 принимают воду.

Для внесения поправки на содержание мышьяка в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят массовую долю мышьяка по градуировочному графику.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 2; 4; 6; 8 и 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует массовой доле мышьяка 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 и 0,05 % по отношению к исходной навеске чугуна массой 1 г и массовой доле мышьяка 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 и 0,25 % по отношению к исходной навеске чугуна массой 0,2 г.

Шестая мерная колба вместимостью 50 см<sup>3</sup>, в которую добавляют все реактивы, кроме стандартного раствора мышьяка, служит для проведения контрольного опыта на содержание мышьяка в реактивах, применяемых при построении градуировочного графика; она же служит раствором сравнения.

В каждую колбу прибавляют по каплям марганцовокислого раствора калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски, приливают воду до объема 40 см<sup>3</sup>, 4 см<sup>3</sup> серномолибдатного реактива, 2 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты или раствора гидразина с массовой концентрацией 1,5 г/дм<sup>3</sup>, перемешивая растворы после прибавления каждого реактива. Растворы нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, затем охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность измеряют как указано в п. 2.3.1.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массовым долям 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 см<sup>3</sup> помещают аликвотную часть раствора 20 см<sup>3</sup> и по каплям при перемешивании прибавляют раствор марганцовокислого калия до появления устойчивой в течение 1 мин окраски. Приливают 20 см<sup>3</sup> хлорномолибдатного реактива и 2 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты. Содержимое колбы перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин.

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 см<sup>3</sup> хлорномолибдатного реактива и 2 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты. Растворы нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин, затем охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

#### 2.4. Обработка результатов

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

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допустимых значений, указанных в таблице.

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,005
Св. 0,02 » 0,05 »	0,007
» 0,05 до 0,10 »	0,010
» 0,10 до 0,25 »	0,015

### 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 сернохлористого гидразина.

### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциметрического титрования.

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

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457—74, раствор молярной концентрацией эквивалента, равной 0,01 моль/дм<sup>3</sup>: 0,2784 г предварительно перекристаллизованного из водного раствора и высушенного при 150—180 °С бромноватокислого калия растворяют в 100—120 см<sup>3</sup> воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор допускается готовить из фиксанала.

Остальные реактивы и растворы по п. 2.2.

### 3.3. Проведение анализа

Навеску чугуна массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см<sup>3</sup> и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Дистиллят собирают в стакан-приемник вместимостью 250—300 см<sup>3</sup>, в который предварительно налито 30—40 см<sup>3</sup> воды, отгоняют не менее  $\frac{2}{3}$  первоначального объема раствора.

Стакан с дистиллятом помещают в прибор для потенциметрического 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

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot 0,000375}{m} \cdot 100,$$

где  $V$  — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

0,000375 — массовая концентрация раствора бромноватокислого калия, точной молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, выраженная в граммах мышьяка, г/дм<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески чугуна, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать значений, указанных в таблице.

Изменение № 1 ГОСТ 2604.11—85 Чугун легированный. Методы определения мышьяка

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 17.07.90 № 2205

Дата введения 01.01.91

По всему тексту стандарта заменить слово: «дистиллят» на «дистиллат» (п. 2.3.1; 3.3).

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 2604.0—77 на ГОСТ 26473—90.

Раздел 1 дополнить пунктом—1.2: «1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела  $\Delta$ , 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  $\delta$ , 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 причины, вызвавшей 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  $d_k$ , приведенного в таблице».

Пункт 2.1. Заменить слово: «определяют» на «отделяют».

Пункт 2.2. Второй абзац изложить в новой редакции: «Аппарат для отгонки мышьяка по ГОСТ 14204—69»;

седьмой абзац. Заменить слова: «раствор массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>» на «и раствор 0,1 г/см<sup>3</sup>»;

восьмой абзац. Заменить слова: «растворы массовой концентрацией 50 и 1,5 г/дм<sup>3</sup>» на «и растворы 0,05 г/см<sup>3</sup> и 0,0015 г/см<sup>3</sup>»;

девятый абзац изложить в новой редакции: «Раствор восстановительный: раствор сернистого гидразина 0,05 г/см<sup>3</sup>, предварительно слегка подогретый, смешивают с раствором бромистого калия в отношении 2:1. Готовят непосред-

(Продолжение см. с. 44)

венно перед употреблением. Допускается применение восстановительной смеси из сухих реактивов;

десятый абзац. Заменить слова: «раствор массовой концентрацией 400 г/дм<sup>3</sup>» на «раствор 0,4 г/см<sup>3</sup>»;

одиннадцатый абзац. Заменить слова: «спиртовой раствор массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>» на «индикатор, спиртовой раствор 0,01 г/см<sup>3</sup>»;

исключить слова: «раствор массовой концентрацией 12,5 г/дм<sup>3</sup>», «раствор массовой концентрацией 8,1 г/дм<sup>3</sup>»;

после слов «Кислота хлорная» дополнить словами: «плотностью 1,51 г/см<sup>3</sup>»; заменить слова и ссылку: «раствор массовой концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>» на

«раствор 0,001 г/см<sup>3</sup>»; «раствор массовой концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup>» на «раствор 0,005 г/см<sup>3</sup>»; «стандартные растворы мышьяка» на «стандартные растворы мышьяковистого ангидрида или мышьяковистокислого натрия орто»; «раствор А массовой концентрацией 0,0001 г/см<sup>3</sup>» на «раствор А с массовой концентрацией мышьяка 0,1 мг/см<sup>3</sup>»; «стандартного раствора мышьяка» на «стандартного раствора А»; «раствор Б массовой концентрацией 0,00001 г/см<sup>3</sup>» на «раствор Б с массовой концентрацией мышьяка 0,01 мг/см<sup>3</sup>»; ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87;

дополнить абзацем: «Железо карбонильное ос. ч.».

Пункт 2.3.1. Первый абзац. Заменить слова: «Приливают 15 см<sup>3</sup> восстановительного раствора» на «Прибавляют 15 см<sup>3</sup> восстановительного раствора или 0,5 г бромистого калия и 1 г сернокислого гидразина»;

дополнить словами: «при температуре не выше 120 °С»;

пятый абзац. Заменить слова: «раствора гидразина массовой концентрацией 1,5 г/см<sup>3</sup>» на «раствора гидразина 0,0015 г/см<sup>3</sup>»;

восьмой абзац. Заменить слово: «принимают» на «применяют»;

девятый абзац исключить;

последний абзац изложить в новой редакции: «Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть стаканов вместимостью 250—300 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот и по 20 см<sup>3</sup> 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

(Продолжение см. с. 45)



(Продолжение изменения к ГОСТ 2604.11—85)

результата контрольного опыта) и соответствующим им значениям массовой доли мышьяка строят градуировочный график».

Пункт 2.3.3. Заменить слова: «2 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты» на «2 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты или раствора гидразина 0,0015 г/см<sup>3</sup>»;

дополнить абзацем: «Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают».

Пункт 2.3.4. Второй абзац после слов «аскорбиновой кислоты» дополнить словами: «или раствора гидразина 0,0015 г/см<sup>3</sup>».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормы контроля точности измерения массовой доли мышьяка приведены в таблице».

Массовая доля мышьяка	Нормы точности и нормы контроля точности, %				
	$\Delta$	$d_K$	$d_2$	$d_3$	$\delta$
«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

Пункт 3.2. Третий абзац. Заменить слова: «раствор молярной концентрацией эквивалента, равной 0,01 моль/дм<sup>3</sup>» на «раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм<sup>3</sup>»; «Раствор допускается готовить из фиксанала» на «Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия по мышьяку (Т) устанавливают следующим образом: в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> при-

(Продолжение см. с. 46)

(Продолжение изменения к ГОСТ 2604.11—85)

ливают 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора А и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3. Одновременно титруют раствор контрольного опыта.

Массовую концентрацию раствора бромноватокислого калия (Т) по мышьяку в г/см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>.

Раствор допускается готовить из фиксанала, при этом  $T = 0,000375$  г/см<sup>3</sup>.

Пункты 3.4.1, 3.4.2 изложить в новой редакции: «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<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

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

$m_1$  — масса навески чугуна, г.

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

(ИУС № 11 1990 г.)

---