МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.344-15 : 546.19.06 : 006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Фотометрический и титриметрический методы определения мышьяка

ГОСТ 14047.5—78

Lead concentrates. Determination of arsenic. Photometric and titrimetric methods

ОКСТУ 1725

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт распространяется на свинцовые концентраты всех марок и устанавливает фотометрический и титриметрический методы определения массовой доли мышьяка от 0,01 % и выше.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.

1а. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1а.1. Свинцовый концентрат содержит в виде минералов соединения свинца, цинка и меди (сульфиды, сульфаты, карбонаты) и относится согласно ГОСТ 12.1.005 к веществам I класса опасности, токсичен, пожаро- и взрывобезопасен.

Вид опасности — отравление. Пыль свинцового концентрата поступает в организм работающих через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и кожу, вызывая изменения в нервной системе, крови, сосудах, обменные и эндокринные нарушения и изменения желудочно-кишечного тракта.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1а.2. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) свинца и его соединений в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 максимально разовая — 0,01 мг/м^3, среднесменная — 0,007 мг/м^3.

1а.3. Контроль за содержанием свинцового концентрата в воздухе рабочей зоны производственных помещений — по ГОСТ 12.1.007.

Анализ проб воздуха следует проводить в соответствии с ГОСТ 12.1.016 и по правилам определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденным Минздравом.

1а.2, 1а.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

1а.3.1. Пробы свинцового концентрата, поступившие на анализ, необходимо хранить в пакетах из плотной бумаги, а реактивы применяемые для анализа, — в шкафах или боксах, оборудованных вентиляцией.

1а.3.2. Подготовка проб к анализу (растворение, сплавление, обжиг, купелирование, экстракция) должна проводиться в шкафах, оборудованных местным отсасывающим устройством.

1а.3.3. Помещения лаборатории должны иметь приточно-вытяжную вентиляцию — по ГОСТ 12.4.021.

1а.3.4. Помещения лаборатории и их освещение должны соответствовать СН 245—71 и СНиП П-4—79.

1а.3.5. Лаборатория должна обеспечиваться специальными бытовыми помещениями и устройствами согласно СНиП П-92—76 по IIIа группе производственных процессов.

1а.3.1—1а.3.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

1а.4. При использовании сжатых, сжиженных и растворенных газов в процессе анализа требуется соблюдать правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором.

1а.5. Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны вредных для организма веществ, выделяющихся при распылении анализируемых растворов в пламя, горелку пламенного эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрофотометров следует помещать во внутрь вытяжного устройства, оборудованного защитным экраном.

1а.6. Все электроустановки и электроаппаратура, применяемые при анализе свинцовых концентратов, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.2.007.0, а также правилам технической эксплуатации и правилам техники безопасности при их эксплуатации, утвержденным Госэнергонадзором.

Элементы оборудования и установок должны быть окрашены в сигнальные цвета и оборудованы знаками безопасности в соответствии с ГОСТ 12.4.026.

1а.7. Обезвреживание и удаление отходов, образующихся в результате проведения анализа свинцовых концентратов, необходимо проводить в месте, специально отведенном для этих целей, в соответствии с правилами по обезвреживанию и удалению токсичных отходов, утвержденными санитарно-эпидемиологической службой Минздрава.

1а.8. Пожарная безопасность лабораторных помещений должна обеспечиваться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004. Помещения химической лаборатории должны быть оснащены средствами огнетушения в соответствии с ГОСТ 12.4.009.

1а.4—1а.8. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

1а.9. Работающие со свинцовым концентратом должны пользоваться средствами индивидуальной защиты: специальной одеждой по ГОСТ 12.4.103, респираторами по ГОСТ 12.4.034, головными уборами, полихлорвиниловыми рукавицами или перчатками и защитными очками по ГОСТ 12.4.013* согласно типовым отраслевым нормам бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ МЫШЬЯКА от 0,01 до 0,2 %)

Метод основан на образовании желтого мышьяково-молибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в слабокислом растворе до молибденовой сини и фотометрировании окрашенного раствора.

От сопутствующих элементов мышьяк (III) отделяют экстракцией четыреххлористым углеродом из раствора соляной кислоты 9 моль/дм^3, содержащего 0,1 М йодида калия.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

кислоту азотную по ГОСТ 4461;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1 : 1 и 1 : 5;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3, очищенную от мышьяка следующим образом: в 500 см^3 соляной кислоты растворяют 10 г йодистого калия. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см^3, прибавляют 25 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Дают отстояться и сливают органический слой. Водный слой еще раз экстрагируют 25 см^3 четыреххлористого углерода. Органический слой отбрасывают;

кислоту соляную, раствор с (HCl) = 9 моль/дм^3. Готовят из очищенной от мышьяка соляной кислоты разбавлением водой 3 : 1;

гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 1,5 г/дм^3;

аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 10 г/дм^3 в растворе серной кислоты, разбавленной 1 : 5;

молибдат-гидразиновый реактив: 20 см^3 раствора молибденовокислого аммония разбавляют до 95 см^3 водой, приливают 2,5 см^3 сернокислого гидразина и перемешивают. Готовят в день употребления;

натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм^3;

---

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.4.013—97.

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 1 г/дм^3;
калий йодистый по ГОСТ 4232;
титан треххлористый по ТУ 6-09-01-756;
углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288;
фенолфталеин по ТУ 6-09-5360, спиртовой раствор 1 г/дм^3;
ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;
стандартные растворы мышьяка:

раствор А. 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют при нагревании в 5—10 см^3 раствора едкого натра, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, нейтрализуют по фенолфталеину раствором серной кислоты, разбавленной 1 : 5, и доливают до метки водой.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг мышьяка;

раствор Б. 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки водой.

1 см^3 раствора Б содержит 10 мкг мышьяка.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску свинцового концентрата массой 0,1000—1,0000 г растворяют в 20 см^3 азотной кислоты. Прибавляют 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и осторожно выпаривают до паров серной кислоты. Стенки колбы обмывают водой и выпаривание до паров серной кислоты повторяют. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой. Из осветленной части раствора берут аликвотную часть, содержащую 10—20 мкг мышьяка, и переносят в делительную воронку. Прибавляют по каплям раствор треххлористого титана до сиреневого цвета и в избыток 0,2 см^3. Прибавляют трехкратный объем соляной кислоты, 20 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Дают отстояться и сливают органический слой в другую делительную воронку. Экстракцию с 20 см^3 четыреххлористого углерода повторяют и присоединяют органический слой к первому. Объединенные экстракты промывают 10 см^3 раствора соляной кислоты 9 моль/дм^3, встряхивая 15—20 с. Промытый экстракт сливают в другую делительную воронку, где встряхивают с 10 см^3 воды. При этом мышьяк переходит в водный слой. Реэкстракцию мышьяка с 10 см^3 воды повторяют. Объединенные реэкстракты сливают в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

Добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до розовой окраски.

Через 5 мин прибавляют 20 см^3 молибдат-гидразинового реактива и кипятят 5—10 мин в закрытой колбе. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки молибдат-гидразиновым реактивом.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре в области длин волн 660—680 нм в кюветах с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит вода.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с реактивами для внесения в результат анализа соответствующей поправки.

Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2.2. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью по 100 см^3 помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мкг мышьяка, разбавляют до 20 см^3 водой, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до розовой окраски. Через 5 мин прибавляют 20 см^3 молибдат-гидразинового реактива и далее анализ продолжают, как указано в п. 2.2.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям мышьяка строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 10^6},$$

где m_1 — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, мкг;

V — объем мерной колбы, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 1.

Таблица 1

%

Массовая доля мышьяка	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,01 до 0,03	0,005	0,008
Св. 0,03 » 0,06	0,01	0,015
» 0,06 » 0,1	0,02	0,025
» 0,1 » 0,3	0,03	0,035

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ МЫШЬЯКА свыше 0,2 %)

Метод основан на титровании трехвалентного мышьяка бромноватокислым калием после отделения его от мешающих определению элементов дистилляцией в виде трихлорида в присутствии сернокислого гидразина и бромистого калия.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

установку для отгонки треххлористого мышьяка (см. чертеж);

потенциометр с платиновым индикаторным электродом (в качестве электрода сравнения применяют каломельный электрод);

кислоту азотную по ГОСТ 4461;**

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1 : 1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1 : 9;

гидразин сернокислый по ГОСТ 5841;

калий бромистый по ГОСТ 4160;

калий бромноватокислый по ГОСТ 4457, раствор с $\left(\frac{1}{6}KBrO_3\right) = 0,02$ моль/дм³;

готовят следующим образом: 0,5567 г и дважды перекристаллизованной и высушенной при 180 °С соли растворяют в воде и переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³. Раствор разбавляют до метки водой и перемешивают;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) 0,1 %-ный раствор.

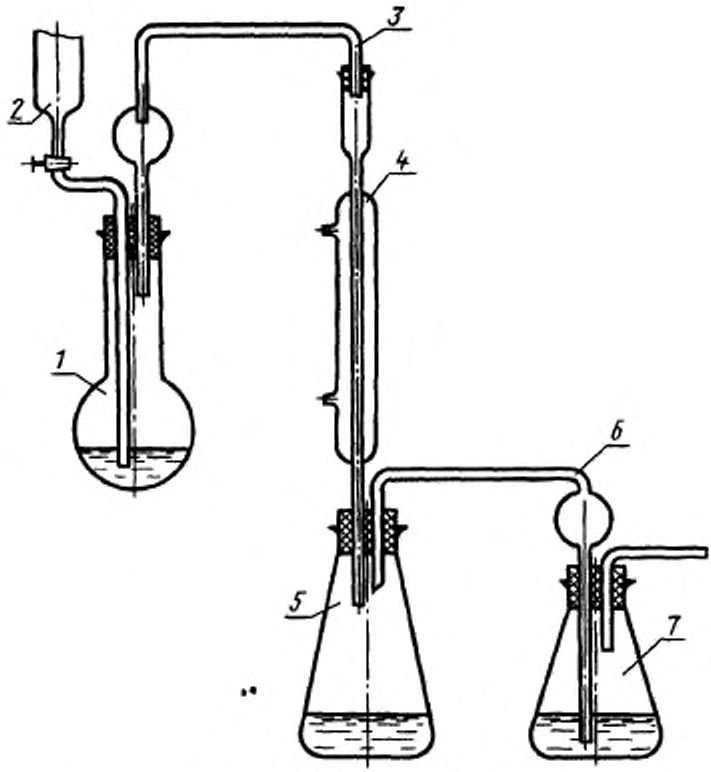
(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску свинцового концентрата массой 0,5000—1,0000 г, в зависимости от содержания мышьяка, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 15—20 см³ азотной кислоты, нагревают в течение 5—10 мин, затем приливают 20 см³ разбавленной 1 : 1 серной кислоты и вновь нагревают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки колбы водой и повторяют нагревание до появления паров серной кислоты. После охлаждения раствора приливают 40—50 см³ воды и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор слегка охлаждают переносят в перегонную колбу вместимостью 500 см³, пользуясь при этом разбавленной 1 : 9 соляной кислотой. К раствору, объем которого равен 140—150 см³, прибавляют 1—2 г гидразина, 1 г бромистого калия, 150 см³ концентрированной соляной кислоты и закрывают колбу пробкой с насадкой.

В приемник и контрольный приемник наливают 50—60 см³ воды. Раствор в перегонной колбе нагревают до кипения. Дистилляцию трихлорида мышьяка продолжают до тех пор, пока объем раствора в приемнике не достигнет 200 см³. Дистиллят переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³, нагревают до 60—70 °С, добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют мышьяк раствором бромноватокислого калия до исчезновения розовой окраски. К концу титрование ведут медленно и при энергичном перемешивании.

Установка для дистилляции мышьяка



1 — перегонная колба вместимостью 500 см³; *2* — капельная воронка; *3* — насадка с брызгоуловителем; *4* — водяной холодильник; *5* — приемник (коническая колба вместимостью 250 см³); *6* — стеклянная трубка с грушевидным расширением; *7* — контрольный приемник (коническая колба вместимостью 250 см³)

Мышьяк в растворе может быть определен потенциометрическим методом. Нагревание в этом случае не требуется.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{TV \cdot 100}{m},$$

где T — титр 0,02 моль/дм³ раствора бромноватокислого калия по мышьяку, равный 0,000749 г/см³;

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

m — масса навески концентрата, г.

3.3.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

%

Массовая доля мышьяка	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,1 до 0,3	0,03	0,05
Св. 0,3 » 0,7	0,05	0,1
» 0,7 » 2	0,15	0,2
» 2 » 5	0,2	0,25

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   М.Г. Саюн, К.Ф. Гладышева, В.А. Колесникова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.08.78 № 2310**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 14047.5—71**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 12.1.004—91	1а.8	ГОСТ 3765—78	2.1.1
ГОСТ 12.1.005—88	1а.1, 1а.2	ГОСТ 4160—74	3.1.1
ГОСТ 12.1.007—76	1а.3	ГОСТ 4204—77	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.1.016—79	1а.3	ГОСТ 4232—74	2.1.1
ГОСТ 12.1.019—79	1а.6	ГОСТ 4328—77	2.1.1
ГОСТ 12.2.007.0—75	1а.6	ГОСТ 4457—74	3.1.1
ГОСТ 12.4.009—83	1а.8	ГОСТ 4461—77	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.4.013—85	1а.9	ГОСТ 5841—74	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.4.021—75	1а.3.3	ГОСТ 20288—74	2.1.1
ГОСТ 12.4.026—76	1а.6	ГОСТ 20490—75	2.1.1
ГОСТ 12.4.034—85	1а.9	ГОСТ 27329—87	1.1
ГОСТ 12.4.103—83	1а.9	ТУ 6-09-5360—87	2.1.1
ГОСТ 1973—77	2.1.1	ТУ 6-09-01-756—88	2.1.1
ГОСТ 3118—77	2.1.1, 3.1.1		

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июле 1984 г., июне 1989 г. (ИУС 11—84, 10—89)**

Редактор *Т.С. Шеко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 07.04.99. Подписано в печать 30.04.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 133 экз. С 2757. Зак. 373.

gost.e-ecolog.ru

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102