МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.346.3-15:546.19.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 11884.6—78

Tungsten concentrate. Methods of determination of arsenic

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.80

Настоящий стандарт распространяется на вольфрамовые концентраты всех марок, предусмотренных ГОСТ 213, и устанавливает объемный метод определения содержания мышьяка при массовой доле его от 0,005 до 0,5 % и фотоколориметрический метод при массовой доле от 0,08 до 0,5 %.

При возникновении разногласий при определении мышьяка в вольфрамовых концентратах анализ проводят объемным методом.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Требования безопасности — по ГОСТ 11884.15.

1.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок по ГОСТ 25086 одновременно с каждой партией анализируемого материала, а также при замене реактивов, растворов, длительных перерывах в работе и других изменениях, влияющих на ход анализа.

1.4. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении мышьяка с гидроокисью железа, восстановлении его гипофосфитом натрия, растворении элементарного мышьяка в растворе бихромата калия и титровании избытка последнего раствором соли Мора.

2.1. Реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773,растворы с массовой долей 5 и 2 %.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор с массовой долей 10 %.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4 и раствор с массовой долей 3 % (по объему).

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор с массовой долей 4 %.

Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200 или кальций фосфорноватистокислый.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

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

Дифениламин, приготовленный следующим образом: 0,5 г дифениламина растворяют в 100 см³ серной кислоты. Применяемая серная кислота не должна содержать азотной и азотистой кислот, окрашивающих раствор дифениламина в синий цвет. Для удаления последних серную кислоту нагревают до выделения густых белых паров серного ангидрида.

Водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3 %.

Калий двухромовокислый (бихромат калия) по ГОСТ 4220, растворы молярной концентрации эквивалента 0,02 и 0,01 моль/дм³.

Раствор 0,02 моль/дм³ готовят следующим образом: 0,9806 г дважды перекристаллизованного и высушенного при 150 °С бихромата калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в небольшом количестве воды, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. Раствор 0,01 моль/дм³ готовят аналогично из навески 0,4903 г бихромата калия или из фиксанала разбавлением в соответствующее количество раз.

Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208, растворы молярной концентрации эквивалента 0,02 и 0,01 моль/дм³.

Раствор 0,02 моль/дм³ готовят следующим образом: 7,8 г соли Мора растворяют в 1 дм³ с массовой долей 3 % (по объему) серной кислоты. Раствор 0,01 моль/дм³ готовят аналогично из навески 3,9 г соли Мора или из фиксанала разбавлением в соответствующее количество раз.

Соотношение концентраций растворов соли Мора и двухромовокислого калия устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см³ отмеривают 8—10 см³ раствора соли Мора, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, 3—4 капли раствора дифениламина и титруют раствором бихромата калия до появления синей окраски.

Соотношение концентрации растворов (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2},$$

где V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование, см³;

V_2 — объем раствора соли Мора, взятый для титрования, см³.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску концентрата массой 2 г для марок КШ, КМШ-1, КМШ-2 или массой 1 г для марок КВГ, КМШ-3, КВГ(Т), КВГ(К), КШ(Т) помещают в стакан вместимостью 400—500 см³, приливают 60 см³ смеси азотной и соляной кислот, приготовленной в соотношении 1:3, и нагревают на водяной бане в течение 2—2,5 ч. Затем раствор выпаривают до объема 10 см³, приливают 100 см³ горячей воды, кипятят 5—6 мин, отфильтровывают нерастворимый остаток на плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

При анализе концентратов марок КШ, КМШ и КШ(Т) в фильтрат необходимо прибавить 3 см³ раствора хлорного железа.

При анализе концентратов марок КВГ, КВГ(Т), КВГ(К) в фильтрат следует добавить 1—2 см³ раствора перекиси водорода.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

3.2. Раствор нагревают до 60—65 °С, осаждают железо и мышьяк аммиаком, добавляя его до слабого запаха и в избыток 20—30 капель, оставляют на водяной бане до полной коагуляции осадка. Отфильтровывают осадок на фильтр с красной лентой и промывают его 8—10 раз раствором хлористого аммония с массовой долей 2 %.

Смывают осадок 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, в коническую колбу вместимостью 250 см³. После растворения осадка через раствор пропускают воздух в течение 15 мин (для удаления хлора, образующегося при растворении в соляной кислоте осадка гидроокиси марганца). При анализе шеелитовых концентратов воздух не пропускают.

3.3. К раствору приливают 5 см³ раствора сернокислой меди и прибавляют гипофосфит натрия (или кальция) до обесцвечивания раствора и в избыток 3 г. Колбу соединяют с обратным холодильником и кипятят ее содержимое 40 мин. Не снимая холодильника, колбу охлаждают. Отфильтровывают осадок мышьяка на тампон из фильтробумажной массы, промывают его 3—4 раза соляной кислотой, разбавленной 1:3 и содержащей 1 % гипофосфита натрия (или кальция), а затем 7—8 раз раствором хлористого аммония с массовой долей 5 %. Колбу, в которой проводилось осаждение, также тщательно отмывают от гипофосфита.

3.2, 3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.4. Осадок мышьяка вместе с бумажной массой переносят в колбу, в которой производили осаждение, прибавляют 6 см³ раствора двухромовокислого калия, 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, хорошо перемешивают до полного растворения мышьяка и дают небольшой избыток бихромата калия (до приобретения раствором желтой окраски).

Избыток двухромовокислого калия оттитровывают раствором соли Мора в присутствии 3—4 капель раствора дифениламина до исчезновения синей окраски.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{[(V_1 - V_2 \cdot K) - (V_3 - V_4 \cdot K)] \cdot 0{,}0003 \cdot 100}{m},$$

где V_1 — объем раствора бихромата калия, прибавленный в анализируемый раствор, см³;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование избытка бихромата калия в анализируемом растворе, см³;

K — соотношение концентраций растворов бихромата калия и соли Мора;

V_3 — объем раствора бихромата калия, прибавленный в раствор контрольного опыта, см³;

V_4 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование избытка бихромата калия в контрольном опыте, см³;

0,0003 — количество мышьяка, соответствующее 1 см³ раствора бихромата калия молярной концентрации эквивалента 0,02 моль/дм³;

m — масса навески концентрата, г.

4.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,020 »	0,004	0,005
» 0,020 » 0,050 »	0,008	0,010
» 0,050 » 0,100 »	0,015	0,020
» 0,10 » 0,25 »	0,04	0,06
» 0,25 » 0,50 »	0,06	0,08

4.1, 4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

5. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на восстановлении мышьяка гипофосфитом натрия и двухлористым оловом из раствора соляной кислоты и определении элементарного мышьяка фотоколориметрическим методом. Предварительно мышьяк отделяют от вольфрама осаждением с гидроокисью железа.

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М или типа КФК-2-УХЛ 4.2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, растворы с массовой долей 0,5 % и 1 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор с массовой долей 3 %.

Вольфрамовый ангидрид.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 1 %.

Медь хлорная, раствор с массовой долей 1 % в соляной кислоте 1:1.

Натрий фосфорноватистокислый по ГОСТ 200 или кальций фосфорноватистокислый, раствор с массовой долей 30 % в соляной кислоте 1:1. Раствор готовят в день употребления растворением навески в горячей соляной кислоте.

После охлаждения раствор фильтруют через пористый фильтр.

Олово двухлористое, раствор с массовой долей 20 % в соляной кислоте 1:1.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор 1 моль/дм^3: 56,1 г гидроокиси калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в небольшом количестве воды, охлаждают, доводят объем до метки водой, перемешивают.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973.

Стандартный раствор мышьяка: 0,132 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 5 см^3 раствора гидроокиси калия 1 моль/дм^3, разбавляют водой и нейтрализуют 5,5 см^3 раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3. Полученный слабокислый раствор мышьяка переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,1 мг мышьяка.

Метиловый оранжевый (индикатор), раствор с массовой долей 0,1 %.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску концентрата массой 0,1 г для марок КШ-3, КШ-4 и 0,5 г для КШ-2 помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 40 см^3 смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане в течение 1—1,5 ч. После этого часовое стекло снимают и обмывают над стаканом небольшим количеством воды. Раствор выпаривают до объема 10 см^3, приливают 30—40 см^3 горячей воды, нагревают до кипения, охлаждают и отфильтровывают через фильтр с синей лентой, в конус которого вложено небольшое количество фильтробумажной массы. Фильтр с осадком промывают 3—4 раза горячей водой, подкисленной соляной кислотой с массовой долей 0,5 %.

Фильтрат сохраняют (раствор А).

Воронки с фильтрами переносят в стаканы, где проводилось разложение пробы. Нерастворимый остаток и вольфрамовую кислоту на фильтре обрабатывают горячим раствором гидроокиси натрия с массовой долей 5 % до полного растворения вольфрамовой кислоты, фильтр промывают 2—3 раза горячей водой. В раствор добавляют по каплям соляную кислоту до кислой реакции по метиловому оранжевому, приливают 1—2 см^3 раствора хлорного железа с массовой долей 3 %, нагревают до 60—70 °С, добавляют аммиак до появления слабого запаха и в избыток 1—2 см^3. Оставляют стакан в теплом месте до полной коагуляции осадка.

К фильтрату (раствор А) добавляют 1—2 см^3 раствора хлорного железа массовой концентрации 3 %, подогревают и приливают аммиак до появления слабого запаха и в избыток 1—2 см^3 до полного осаждения гидроокисей, оставляют на теплом месте до полной коагуляции осадка.

Осадок гидроокисей отфильтровывают через обычный пористый фильтр. Сначала отфильтровывают осадок гидроокисей, полученный из раствора вольфрамата натрия, полученного растворением вольфрамовой кислоты щелочью. Промывают 3—4 раза горячим раствором аммиака с массовой долей 1 %. Затем на тот же фильтр отфильтровывают осадок, полученный из раствора А. Объединенные осадки гидроокисей железа и мышьяка промывают горячим раствором аммиака с массовой долей 1 % 9—10 раз. Затем воронки с фильтрами переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3 и растворяют осадок гидроокисей горячей соляной кислотой, разбавленной 1:1. Фильтр промывают соляной кислотой, разбавленной 1:1, порциями не более 5 см^3 до просветления и доводят раствор до метки той же кислотой. От полученного раствора отбирают аликвотную часть 5—10 см^3 в мерную колбу вместимостью 25 см^3, приливают 2 см^3 хлорной меди, 1 см^3 раствора хлорида олова с массовой долей 20 %, 5 см^3 раствора гипофосфита натрия с массовой долей 30 %, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:1, перемешивают и ставят в кипящую водяную баню на 15—20 мин. Охлаждают и измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 400—450 нм в кювете с толщиной колориметрируемого слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта, который ведут через весь ход анализа.

По оптической плотности анализируемого раствора устанавливают содержание мышьяка в процентах по градуировочному графику.

5.2.2. Для построения градуировочного графика анализируют градуировочные смеси, приготовленные из стандартного раствора мышьяка и вольфрамового концентрата, не содержащего мышьяк (или вольфрамового ангидрида). К серии навесок по 0,1 г концентрата (или 0,05 г вольфрамового ангидрида) для марок КШ-3 и КШ-4 последовательно приливают из бюретки по 2;

3; 4; 5; 6 см³ стандартного раствора мышьяка, что соответствует 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 мг мышьяка или в пересчете на процентное содержание с учетом навески концентрата 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 %. К серии навесок по 0,5 г концентрата марки КШ-2 (или 0,25 г вольфрамового ангидрида) приливают по 4, 5, 6, 7 см³ стандартного раствора мышьяка, что соответствует 0,08; 0,10; 0,12; 0,14 %.

Далее приливают 40 см³ смеси азотной и соляной кислоты и продолжают анализ, как указано в п. 5.2.1.

Затем в мерные колбы вместимостью 25 см³ отбирают аликвотную часть 5—10 см³ (5 см³ для марки КШ-2, 10 см³ для марок КШ-3, КШ-4), приливают 2 см³ хлорной меди, 1 см³ хлорида олова, 5 см³ гипофосфита натрия, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:1, перемешивают и помещают в кипящую водяную баню на 20 мин. Затем охлаждают и измеряют оптическую плотность по п. 5.2.1.

По полученным средним значениям оптической плотности растворов и известным содержанием мышьяка в процентах строят градуировочный график.

5.2.3. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,08 до 0,20 включ.	0,01	0,02
» 0,20 » 0,50 »	0,05	0,06

Разд. 5. **(Введен дополнительно, Изм. № 2, измененная редакция, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Ф.М. Мумджи (руководитель темы), **З.С. Сентар, И.В. Мартынова, С.А. Балахнина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.10.78 и 2769**

3. **ВВЕДЕН ВЗАМЕН ГОСТ 11889—66**

4. **Стандарт полностью унифицирован с УСТ 1890—77**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 200—76	2.1, 5.1	ГОСТ 4208—72	2.1
ГОСТ 213—83	Вводная часть	ГОСТ 4220—75	2.1
ГОСТ 1973—77	5.1	ГОСТ 4328—77	5.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 5.1	ГОСТ 4461—77	2.1, 5.1
ГОСТ 3760—79	2.1, 5.1	ГОСТ 10929—76	2.1
ГОСТ 3773—72	2.1	ГОСТ 11884.15—82	1.2
ГОСТ 4147—74	2.1, 5.1	ГОСТ 24363—80	5.1
ГОСТ 4165—78	2.1	ГОСТ 25086—87	1.3
ГОСТ 4204—77	2.1	ГОСТ 27329—87	1.1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в декабре 1983 г., мае 1987 г., декабре 1989 г. (ИУС 3—84, 8—87, 4—90)**

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *В.С. Черная*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 03.08.99. Подписано в печать 07.09.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 120 экз. С3610. Зак. 735.

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

gost.e-ecolog.ru