МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 49 - Х

МЫШЬЯК

МОСКВА - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от I8 мая I964 года

7.Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от I ноября I954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

Приложение № 3, § 8. Размножение инструкций на местах во избежание возможных искажений разрешается только фотографическим или электрографическим путем.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № 49-Х

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕГО ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (В И М С)

Москва, 1966 г.

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 49 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (III категория).

(Протокол № 6 от I.II.66 г.)

Председатель НСАМ — В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов — К.С.Пахомова

Ученый секретарь — Р.С.Фридман

Инструкция № 49-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от I.П.66 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I.УП.66г.

ИОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ВЫДЕЛЕНИЕМ ЕГО ГИПОФОСФИТОМ НАТРИЯ[x/]

Сущность метода

Мышьяк выделяется из его соединений в элементарном виде гипофосфитом натрия из раствора, 6 н. по соляной кислоте, в присутствии ионов меди в качестве катализатора.

$$2AS^{3+} + 3H_2PO_2^- + 3H_2O = 2AS + 3H_2PO_3^- + 6H^+$$

Осадок мышьяка отфильтровывают и растворяют в отмеренном объеме титрованного раствора иода: мышьяк окисляется до пятивалентного состояния.

$$2AS + 5J_2 + 8H_2O = 2H_2ASO_4^- + I2H^+ + 10J^-$$

Прибавляемый при этом избыток иода восстанавливают раствором мышьяковистой кислоты, избыток которой в свою очередь оттитровывают раствором иода в присутствии крахмала в качестве индикатора [5,6].

Реакция окисления мышьяка иодом обратима и протекает полностью только в слабощелочной среде. Поэтому в раствор перед титрованием добавляют бикарбонат натрия, который нейтрализует образующуюся иодистоводородную кислоту.

Другие содержащиеся в минеральном сырье элементы, за исключением золота, ртути, селена и теллура, не восстанавливаются гипофосфитом натрия в 6 н. соляной кислоте и ос-

x/Внесена в ЦСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1966 г.

тается в растворе [6]. Особенно существенно, что таким путем удается отделить мышьяк от больших количеств сурьмы[5].

Если в исследуемом материале содержится золото (что бывает редко), оно может быть отделено еще при разложении материала азотной и серной кислотами: при упаривании раствора до выделения паров серной кислоты золото восстанавливается до металла и отделяется вместе с нерастворимым остатком[4].

При нагревании раствора до паров серной кислоты ртуть улетучивается[I], но,по-видимому, неполностью. Можно также отделить ртуть от мышьяка, применяя щелочное разложение материала[x/].

Селен и теллур можно отделить при низкой кислотности (I,5- 2,0 н. раствор соляной кислоты) гидразином, а затем, доведя кислотность фильтрата до 6 н. по соляной кислоте, выделить мышьяк гипофосфитом натрия[6].

При разложении руд следует иметь в виду возможность потери мышьяка в виде его трехвалентных соединений, из которых наибольшей летучестью обладает треххлористый мышьяк: поэтому разложение обычно ведут в присутствии окислителей. Наиболее распространенным и в то же время надежным методом разложения является обработка руды азотной кислотой с последующим выпариванием с серной кислотой; при этом получается раствор, содержащий мышьяк в пятивалентной форме[5].

---

x/ При определении мышьяка в материалах, содержащих ртуть, рекомендуется отгонять его при температуре не выше I08°С [3].

Руды можно разлагать также смесью азотной и соляной кислот в отношении 3:I, сначала на холоду, а затем при нагревании на песчаной бане в накрытом стеклом стакане. Для удаления азотной кислоты раствор выпаривают с серной кислотой I:I до выделения паров серной кислоты. Арсенаты, в том числе и скородит, разлагаются только при сплавлении с содой и нитратом калия, с содой и серой или с перекисью натрия. При сплавлении только с содой могут быть потери мышьяка[6].

Метод рекомендуется для определения мышьяка в минеральном сырье при содержании: мышьяка - 0,5% и выше, ртути - не более 0,I%. Влиянием селена, теллура и золота можно пренебречь, так как обычно их содержание в минеральном сырье незначительно.

Допустимые расхождения[2]

Содержание мышьяка, %	Допустимые расхождения, отн.%
Выше 2,0	8
0,5 - 2,0	I0 - 5

Реактивы и материалы

I. Кислота азотная, d I,40[x/]

2. Кислота серная, разбавленная I:I и I:I9

3. Кислота соляная, d I,I9.

4. Аммоний хлористый, 5%-ный раствор

5. Медь сернокислая (медный купорос) или медь хлорная.

---

x/ d - относительная плотность

6. Натрий двууглекислый (бикарбонат натрия), I%-ный раствор.

7. Натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия).

8. Промывная жидкость, свежеприготовленная. I00 мл соляной кислоты d I,I9 смешивают с 300 мл. воды, прибавляют I0-I2 г гипофосфита натрия[x/] и перемешивают до растворения.

9. Иод, 0,I н., 0,05 н.,0,02 н., 0,0I н. растворы.

Для приготовления 0,I н. раствора отвешивают в бюксе с притертой крышкой I2,7 г иода, переносят в небольшую колбу с притертой пробкой, в которой предварительно растворено 40 г иодида калия в 20-25 мл воды. Колбу встряхивают до полного растворения иода, раствор переносят в мерную колбу на I л и доливают до метки водой.

Для приготовления 0,05 н., 0,02 н., 0,0I н. растворов иода отбирают 500, 200 и I00 мл 0,I н. раствора иода в мерные колбы на I л, в которых соответственно растворено 20, 32 и 36 г иодистого калия в 25 мл воды, доливают водой до метки и перемешивают.

Титр 0,I н. раствора иода устанавливают по химически чистому мышьяковистому ангидриду. Около 0,2 г (взвешивают на аналитических весах) мышьяковистого ангидрида растворяют в I0 мл 2 н. раствора едкого натра и добавляют I2-I3 мл 2 н. раствора серной кислоты (последняя должна быть в избытке). Избыток серной кислоты осторожно нейтрализуют 4-5%-ным раствором бикарбоната натрия до прекращения обиль-

---

x/ Гипофосфит прибавляют для восстановления меди и железа, окисляющихся в ходе анализа во время фильтрования и способствующих окислению мышьяка.

ного выделения углекислого газа, прибавляют избыток бикарбоната (50 мл 4-5%-ного раствора), 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют раствором иода до появления синего окрашивания.

Титр раствора иода можно установить также по раствору тиосульфата натрия.

В обоих случаях титр раствора иода выражают в граммах мышьяка.

I мл 0,I н. раствора иода соответствует 0,00I498 г мышьяка.

I0. Мышьяковистая кислота, 0,I н.,0,05 н.,0,02 н. растворы. Соответственно 4,950 , 2,475 и 0,990 г чистого мышьяковистого ангидрида растворяют в небольшом объеме (около 40 мл) 40%-ного раствора едкого натра и нейтрализуют 5-I0%-ным раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина до его обесцвечивания. Раствор переносят в мерную колбу на I л и приливают раствор бикарбоната натрия, содержащий 20 г бикарбоната в 500 мл холодной воды. Если при этом вновь появится розовая окраска фенолфталеина, ее обесцвечивают, прибавляя по каплям разбавленную серную кислоту. Раствор доливают водой до метки.

Устанавливают соотношение (коэффициент К) между растворами иода и мышьяковистой кислоты. К 250-300 мл I%-ного раствора бикарбоната натрия прибавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и по каплям 0,0I н. раствор иода до появления синей окраски. Полученный раствор приливают к точно отмеренному (20-25 мл) 0,I н.раствору мышьяковистой кислоты и титруют 0,I н. раствором иода до неисчезающей синей окраски.

II. Крахмал, 0,5%-ный раствор.

Ход анализа

Навеску руды 0,5-2 г (в зависимости от ожидаемого содержания мышьяка) помещают в стакан емкостью 250-300 мл, смачивают водой и приливают 30-40 мл азотной кислоты d I,40. Покрывают часовым стеклом, оставляют на холоду до прекращения бурной реакции, а затем нагревают на песчаной бане до удаления бурых окислов азота. По охлаждении прибавляют 15-20 мл серной кислоты I:I, выпаривают до появления густых паров серной кислоты и еще 15-20 минут. Охлаждают, прибавляют 10-15 мл воды и вновь выпаривают при выделении паров серной кислоты в течение некоторого времени. Прибавление воды и выпаривание повторяют до тех пор, пока при прибавлении воды к остывшей массе в стакане перестанет появляться запах окислов азота. Обычно бывает достаточно трех раз. Не следует допускать выпаривания досуха, так как при этом возможны потери мышьяка.

К остывшему остатку в стакане приливают 50-75 мл воды, кипятят до растворения солей, нерастворимый остаток после отстаивания (лучше в течение ночи) отфильтровывают и промывают разбавленной I:I9 серной кислотой. Фильтрат упаривают до объема 75 мл, переносят в круглодонную колбу емкостью 500 мл, приливают отмеренные мерным цилиндром 75 мл соляной кислоты d I,I9 (часть отмеренной кислоты идет на ополаскивание стакана). К раствору в колбе прибавляют 0,3-0,5 г медного купороса или хлорной меди, 2-3 г гипофосфита натрия и нагревают колбу до 50-60°С. Нагревать до более высокой температуры без обратного холодильника

нельзя, так как хлористый мышьяк летуч. Окраска раствора, вызываемая солями железа и меди, должна при этом исчезнуть. В противном случае прибавляют еще немного гипофосфита.К обесцветившейся жидкости прибавляют еще 5 г гипофосфита натрия, присоединяют к колбе обратный холодильник и кипятят раствор в течение часа. После охлаждения отфильтровывают осадок выделившегося элементарного мышьяка через плотный фильтр, прибавив бумажную массу.

Осадок промывают 3-4 раза промывной жидкостью и 6-7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония (при промывании осадка водой мышьяк растворяется).

Отфильтрованный осадок мышьяка вместе с фильтром помещают в ту же колбу, в которой кипятили раствор.Часть осадка, оставшуюся на стенках воронки, тщательно снимают куском влажной фильтровальной бумаги и опускают его в ту же колбу.

В колбу с осадком приливают постепенно из бюретки при сильном встряхивании титрованный раствор иода с избытком и оставляют на 3-5 минут, несколько раз взбалтывая. Избыток иода обесцвечивают титрованным раствором мышьяковистой кислоты, прибавляя его с небольшим избытком при сильном взбалтывании; при этом должна обесцветиться также бумага фильтра, находящаяся на дне колбы и окрашенная адсорбированным ею иодом. Если на дне колбы окажутся черные частицы мышьяка, не растворившегося в избытке иода, что случается при значительном содержании мышьяка, то вновь прибавляют раствор иода в большем объеме, чем в первый раз, и хорошо взбалтывают. Избыток иода

вновь обесцвечивают раствором мышьяковистой кислоты. Избыток мышьяковистой кислоты титруют затем раствором иода в присутствии бикарбоната натрия, предварительно оттитрованного йодом[х/]. Оттитрованный раствор бикарбоната натрия приливают к раствору в колбе и титруют избыток мышьяковистой кислоты раствором иода, прибавляя его медленно, по каплям, при сильном взбалтывании до появления неисчезающего синего окрашивания.

Одновременно проводят глухой опыт, применяя те же реактивы и в тех же количествах, что и при анализе проб.

Вычисление результатов анализа. Содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\% As = \frac{T\,/A - B.\,K/}{H} . 100,$$

где: Т – титр раствора иода, выраженный в граммах мышьяка;

А – общий объем раствора иода, израсходованный на растворение мышьяка и оттитровывание избытка мышьяковистой кислоты, мл;

В – объем израсходованного раствора мышьяковистой кислоты, мл;

К – коэффициент для пересчета количества раствора мышьяковистой кислоты в эквивалентное количество раствора иода ($К = \frac{\text{мл раствора иода}}{\text{мл раствора мышьяковистой кислоты}}$)

Н – навеска, г.

х/ К 250-300 мл 1%-ного раствора бикарбоната натрия в стакане прибавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и по каплям 0,01 н. раствор иода до появления синей окраски.

Литература

I. Анализ минерального сырья под редакцией Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. М., Госхимиздат, I956, стр.490.

2. Временная инструкция по внутрилабораторному контролю МГ и ОН СССР, I960.

3. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, I957, стр.275.

4. Земель В.К. Колориметрическое определение селена и теллура в сульфидных рудах. Зав.лаб.5,I2,I483 (I936).

5. Лебова Р.Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. М., Л., Госгеолиздат, I946.

6. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов., Металлургиздат, I963, стр.279, 284.

Технический редактор Л.Н.Хорошева
Корректор Н.Т.Осипенко

Сдано в печать 2I.УП.66г. Подписано к печати 3I.УШ.66г.
Заказ № II3 Л8I542 Тираж 900 экз.

Москва , Старомонетный пер.,29. ОЭП ВИМСа

КЛАССИФИКАЦИЯ

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I.	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков	0,33
II.	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5–100,5%	
III.	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ.	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I-2
У.	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	0,5
УI.	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, – по договоренности с заказчиком.	2
УП.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5–I порядок.	
УШ.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru