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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 48 - 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 № 48-Х

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПО РЕАКЦИИ МЫШЬЯКОВИСТОГО ВОДОРОДА С БРОМИДОМ ДВУХВАЛЕНТНОЙ РТУТИ

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 № 48-Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для особо точного анализа геохимических проб (У категория).

(Протокол № 6 от I.П.66 г.)

Председатель НСАМ В.Г.Сочеванов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С.Пахомова

Ученый секретарь Р.С.Фридман

Инструкция № 48-Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 6 от 1.П.66 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с 1.VI.66 г.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПО РЕАКЦИИ МЫШЬЯКОВИСТОГО ВОДОРОДА С БРОМИДОМ ДВУХВАЛЕНТНОЙ РТУТИ[x/]

Сущность метода

Метод основан на восстановлении соединений мышьяка водородом в момент выделения до мышьяковистого водорода, который образует окрашенные соединения с бромной ртутью II, нанесенной на фильтровальную бумагу (реакция Гутцайта). В зависимости от количества мышьяка окраска изменяется от бледно-желтой до темно-коричневой[2,3,5].

Водород в момент выделения получается при взаимодействии металлического цинка с соляной кислотой. Мышьяковистый водород образуется в присутствии двухвалентного железа и двухвалентного олова[2].

С.Ю.Файнберг[5] предложил вариант этого метода, по которому образующийся мышьяковистый водород проходит в специальном приборе через диск из фильтровальной бумаги, пропитанной раствором бромной ртути [1,5]. Мышьяковистый водород поглощается полностью, если его количество не превышает емкости индикаторной бумаги. Полноту поглощения мышьяковистого водорода контролируют второй индикаторной бумажкой, помещенной над первой. Если на второй индикаторной

бумажке также образуется окрашенное пятно, то общее содержание мышьяка будет равно сумме поглощенного каждой бумажкой в отдельности.

Соединения сурьмы также восстанавливаются водородом, однако чувствительность реакции образующегося при этом сурьмянистого водорода с бромной ртутью значительно ниже, чем мышьяковистого водорода: 250 мкг сурьмы окрашивают индикаторную бумагу слабее, чем 0,4 мкг мышьяка[5]. Для отделения больших количеств сурьмы пробу следует разложить азотной кислотой с последующим выпариванием раствора до половины объема; после разбавления раствора водой сурьма в виде метасурьмяной кислоты отфильтровывается вместе с нерастворимым остатком. Если мышьяк присутствует в виде арсената железа (скородит), то при значительном содержании он может остаться в нерастворимом остатке, так как арсенат железа плохо растворяется в азотной кислоте[8].

Соединения серы восстанавливаются водородом до сероводорода, который улавливается фильтровальной бумагой, пропитанной раствором уксуснокислого свинца и помещенной в трубку.

Определению мышьяка мешают азотная кислота, хлор, бром и йод. Галлоиды удаляются в процессе разложения пробы азотной кислотой, которую в свою очередь удаляют упариванием раствора с серной кислотой до появления паров серной кислоты[2] х/.

Восстановлению мышьяка до мышьяковистого водорода мешают: медь, никель, кобальт, ртуть, серебро, платина, палладий[2,4]. Микрограммовые количества мышьяка у отделя-

х/ Остаток азотной кислоты удаляется при осаждении полуторных окислов.

ют от больших количеств этих элементов осаждением с трехвалентным железом в виде основного арсената железа[5].

Метод рекомендуется для определения мышьяка в горных породах при содержании его 0,0004–0,01% из навески 0,5–0,1 г с относительной ошибкой 20–10%. Содержание ртути в пробе не должно более чем вдвое превышать содержание мышьяка.

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40[x/]

2. Кислота серная, разбавленная 1:1.

3. Кислота соляная, х.ч., разбавленная 1:1 и 1:9.

4. Аммиак, 25%-ный.

5. Аммоний хлористый, 1–2%-ный нейтральный раствор.

6. Железо хлорное ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$), 5%-ный раствор, проверенный на содержание мышьяка. В 5 мл раствора допустимо присутствие не более 0,2–0,3 мкг мышьяка.

7. Калий хлорноватокислый (бертолетова соль) или бром.

8. Олово двухлористое, 10%-ный раствор в соляной кислоте, разбавленной 1:9, свежеприготовленный.

9. Цинк гранулированный, без мышьяка.

10. Стандартный раствор мышьяка. Раствор А. (запасной). 1,3200 г х.ч. возогнанного мышьяковистого ангидрида растворяют в 10 мл 10%-ного раствора едкого натра, х.ч., нейтрализуют 10%-ным раствором серной кислоты, добавляют 10 мл избытка кислоты и доводят объем раствора до 1 л.

1 мл раствора А содержит 1 мг мышьяка.

---

x/ d – относительная плотность

Раствор Б (рабочий). Отбирают калиброванной пипеткой 10 мл раствора А в мерную колбу на I л и доливают водой до метки. Раствор хранится две недели.

I мл раствора Б содержит I0 мкг мышьяка.

Раствор В (рабочий). Отбирают калиброванной пипеткой I0 мл раствора Б в мерную колбу на 50 мл и доливают водой до метки. Раствор должен быть свежеприготовленным.

I мл раствора В содержит 2 мкг мышьяка.

II. Бумага, пропитанная раствором бромной ртути. I,25 г. бромной ртути растворяют в 25 мл этилового спирта. Плотные беззольные фильтры (с синей лентой) погружают в раствор бромной ртути на I час, сушат на стекле и разрезают на полоски размером 20 мм х 30 мм.

I2. Бумага, пропитанная раствором уксуснокислого свинца. Полосы плотной фильтровальной бумаги размером 8 х I0 см пропитывают 5%-ным раствором уксуснокислого свинца , сушат на стекле и разрезают на полоски шириной 8-I0мм . Хранят в банке с притертой пробкой .

Аппаратура

Прибор для улавливания мышьяковистого водорода. Прибор (см.рис.)состоит из стеклянной банки емкостью I00 мл, в которую на резиновой пробке вставлена стеклянная трубка, суженная книзу. В трубку вложена гофрированная полоска бумаги, пропитанной раствором уксуснокислого свинца. На верхнем конце стеклянной трубки с помощью резиновой пробки укрепляют насадку, изготовленную из органического стекла. Насадка состоит из нескольких пластинок с

отверстиями диаметром 9 мм или 6 мм в центре. Пластинки скреплены винтами. Между пластинками зажимаются две бумажки, пропитанные бромной ртутью.

Ход анализа

Навеску руды от 0,1 до 0,5 г (в зависимости от ожидаемого содержания мышьяка) помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 3-10 мл азотной кислоты d 1,40, оставляют на холоду до прекращения бурной реакции и затем выпаривают досуха на водяной бане. В случае выделения серы для ее окисления прибавляют несколько капель брома (в вытяжном шкафу). Затем прибавляют 2-10 мл серной кислоты 1:1 и нагревают до начала выделения паров серной кислоты.

По охлаждении приливают 20 мл соляной кислоты 1:9, раствор слегка нагревают для растворения сульфатов, снова охлаждают и отфильтровывают нерастворимый остаток, промывая его соляной кислотой 1:9. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 200-250 мл. К фильтрату прибавляют 5 мл 5%-ного раствора хлорного железа, нагревают до 60-70°С, приливают аммиак до полного осаждения гидрата окиси железа (слабый запах), дают осадку отстояться для коагуляции, фильтруют через неплотный фильтр и промывают осадок на фильтре 8-10 раз горячим 1-2%-ным раствором хлористого аммония.

Осадок растворяют на фильтре в 34 мл соляной кислоты 1:1 и обмывают фильтр водой, собирая раствор в склянку прибора для улавливания мышьяковистого водорода. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора двухлористого олова, доводят объем раствора водой до 80 мл, вводят 5 г гранули-

рованного цинка и быстро соединяют склянку прибора с поглотительным устройством. При содержании тысячных долей процента мышьяка пользуются насадкой с диаметром отверстия 9 мм, при десятитысячных долях процента - насадкой с диаметром отверстия 6 мм. Склянку прибора ставят в кристаллизатор с холодной водой и помещают на I,5 часа в темное место. Склянку изредка встряхивают. По окончании реакции вынимают из насадки бромно-ртутные индикаторные бумажки и парафинируют их: кладут между двумя листами фильтровальной бумаги и на верхний лист в том месте, где просвечивает окрашенное пятно, помещают маленький кусочек чистого белого парафина. Парафин расплавляют, прикасаясь к нему нагретым на газовой горелке алюминиевым шпателем. Следует избегать перегревания шпателя, так как это может вызвать искажение цвета пятна.

Окраску покрытого парафином пятна сравнивают с окраской пятен шкалы стандартной серии. Если на верхней индикаторной бумажке также образовалось окрашенное пятно, то и его сравнивают со шкалой. В этой случае общее содержание мышьяка равно сумме поглощенного каждой бумажной отдельно.

Построение шкалы стандартных серий

а) Для определения мышьяка при содержании его от тысячных долей процента и выше (насадка с отверстием диаметром 9 мм).

В склянки емкостью I00 мл (такие же, как в приборе для улавливания мышьяковистого водорода) отмеривают 0; 0,I; 0,2; 0,4;0,6;0,8; I,0; I,2;I,6; 2,0 мл стандартного раствора Б, содержащего I0 мкг мышьяка в I мл (0; I; 2;

4; 6; 8; I0; I2; I6 и 20 мкг мышьяка). Прибавляют 2 мл раствора двухлористого олова, I7 мл соляной кислоты d I,I9 и доводят водой до объема 80 мл. Прибавляют 5 г гранулированного цинка и далее продолжают, как указано в ходе анализа.

б) для определения мышьяка при содержании его от десятитысячных долей процента и выше (насадка с отверстием диаметром 6 мм).

В склянки емкостью I00 мл (такие же, как в приборе для улавливания мышьяковистого водорода) отмеривают 0; 0,3; 0,5; I; I,5; 2; 3; 4 мл стандартного раствора В, содержащего 2 мкг мышьяка в I мл (0; 0,6; I; 2; 3;4; 6; 8 мкг мышьяка). Прибавляют 2 мл раствора двухлористого олова, I7 мл соляной кислоты d I,I9 и доводят водой до объема 80 мл. Прибавляют 5 г гранулированного цинка и далее продолжают, как указано в ходе анализа.

Если для анализа применять те же реактивы, что и для построения шкалы, то парафинированной шкалой можно пользоваться в течение нескольких месяцев при хранении ее в темном и сухом месте.

Вычисление результатов анализа. Содержание мышьяка в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\% \quad AS = \frac{X}{H.I0^{6}} \cdot I00 = \frac{X}{H} \cdot I0^{-4}$$

где: X - количество мышьяка в исследуемом растворе, найденное по шкале стандартной серии, мкг;

H - навеска, г.

Литература

I. Быстров С.П.,Паршиков Ю.И. Определение малых количеств мышьяка. Аптечное дело 6, I, 38 (I957).

2. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А.,Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, I957, стр.284.

3. Лебова Р.Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. М. – Л., Госгеолиздат, I946, стр.I3.

4. Сиповский Г.В. Об определении мышьяка восстановлением в щелочной среде. Сборник трудов Республиканской судебно-медицинской экспертизы и кафедры судебной медицины Таджикского медицинского института.

5. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов. М., Металлургиздат, I968, стр.294.

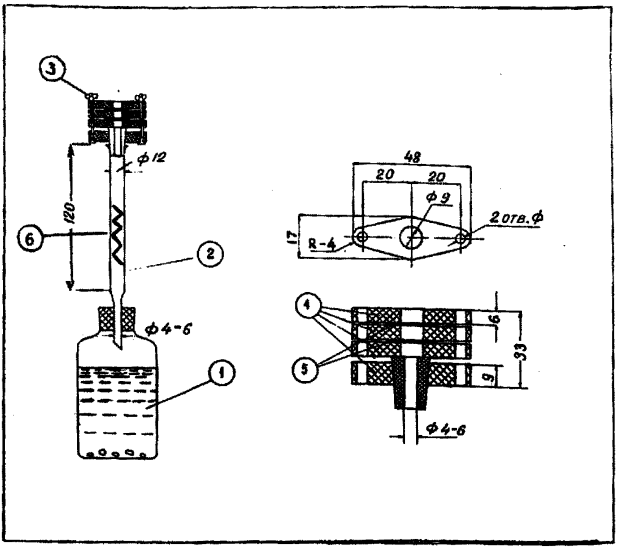


Рис.Прибор для улавливания мышьяковистого водорода.

I - склянка, 2 - стеклянная трубка,

3 - насадка, 4 - пластинки из органического стекла

5 - бромно-ртутная бумага, 6 - бумага, пропитанная раствором уксуснокислого свинца.

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

Сдано в печать 2I.УП.66г. Подписано к печати 3I.УШ.66г.
Заказ № II2 Л8I548 Тираж 900 экз.

Москва, Старомонетный пер.,29. ОЭП.ВИМСа

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

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
УII.	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов,применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УIII.	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru