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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 26 - Х

МЫШЬЯК

М О С К В А - 1966 г.

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 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 1954 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 Сове. по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы

Инструкция № 26-Х

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1966

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 26 - Х рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб (Ш категория).

Протокол № 4 от 21.XII-65г.

Зам. председателя НСАМ И.Ю. Соколов

Председатель секции химико-аналитических методов К.С. Пахомова

Ученый секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № 26 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № 4 от 21.XII.65г) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/III-66г.

УСКОРЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В РУДАХ И ГОРНЫХ ПОРОДАХ [x)]

Сущность метода

Методом полярографии можно определить только трехвалентный мышьяк (анион мышьяковистой кислоты), так как пятивалентный мышьяк (анион мышьяковой кислоты) в водных растворах кислот, солей и щелочей полярографически не активен и не восстанавливается на капельном ртутном электроде. В кислой сульфатно-хлоридной среде [7] анионы мышьяковистой кислоты восстанавливаются, давая двойную катодную полярографическую волну, первая часть которой соответствует восстановлению мышьяка до элементарного состояния, вторая - образованию мышьяковистого водорода.

$$As^{3+} + 3e = As;\ ППВ = -0{,}42\ в\ (НКЭ)$$

$$As + 3e + 3H^{+} = AsH_3;\ ППВ = -0{,}68\ в\ (НКЭ)$$

В сильно щелочной среде анионы мышьяковистой кислоты окисляются на капельном ртутном электроде до анионов мышьяковой кислоты с образованием на полярограмме характерной анодной волны:

$$AsO_3^{3-} - 2e + 2\ OH = AsO_4^{3-} + H_2O;\ ППВ = 0{,}06\ в\ (НКЭ)$$ [3]

x) Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1965 г.

Как анодный, так и катодный процессы протекают на капельном ртутном электроде необратимо[6].

Метод полярографического определения мышьяка, по которому мышьяк III после его отделения восстанавливается на капельном ртутном электроде в сульфатно-хлоридной среде[7], применен Г.А.Волковой и В.Г.Сочевановым[2] для определения низких содержаний мышьяка в минеральном сырье. Концентрацию определяют по второй волне восстановления, высота которой пропорциональна содержанию мышьяка в пределах его концентраций от I,0 до 40,0 мкг/ мл.

На рис. I показан характерный вид полярограммы восстановления мышьяка III в кислом сульфатно-хлоридном растворе при содержании его более 40 мкг/мл. Верхняя площадка второй волны не имеет формы горизонтального участка, а быстро падает, образуя характерный " минимум". Поэтому высоту волны измеряют так, как показано на рисунке I: вместо касательной к верхней площадке проводят горизонтальную линию через верхнюю точку полярограммы (кажущийся максимум). Остальные линии проводят как обычно. Если кажущийся максимум оказывается очень большим и острым, то это значит, что концентрация мышьяка в растворе слишком высока, и раствор надо разбавить полярографическим фоном. При низкой концентрации мышьяка (приблизительно от I,0 до 40 мкг/ мл) полярограмма имеет нормальный вид, и высоту волны находят как обычно.

Для полярографического определения мышьяка по волне восстановления в кислой сульфатно-хлоридной среде следует количественно перевести его в трехвалентное состояние и отделить мешающие элементы.

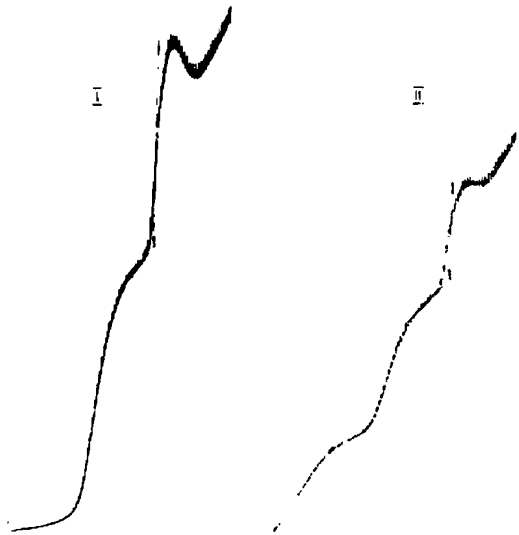


Рис. I. Волна восстановления мышьяка III и способ измерения высоты ее

Наиболее простым способом для этого является отгонка мышьяка в форме трихлорида из серно-солянокислой среды при температуре около I40°С в присутствии сернокислого гидразина в качестве восстановителя. Образующийся

трихлорид мышьяка поглощается затем сульфатно-хлоридным раствором, служащим полярографическим фоном. Для подавления максимума в этот раствор вводится метиленовый синий [5,7].

Одновременно с мышьяком могут отгоняться хлориды германия, теллура и ртути, но они не мешают полярографическому определению мышьяка, так как в сульфатно-хлоридном растворе не восстанавливаются на капельном ртутном электроде.

Селен восстанавливается гидразином до элементарного состояния и не отгоняется.

Олово в процессе разложения пробы окисляется до четырехвалентного и в присутствии серной кислоты тоже не отгоняется[I].

Летучесть хлористой сурьмы при температуре ниже 200°С очень незначительна, а кроме того, на ртутном капельном электроде она восстанавливается значительно положительнее мышьяка (ППВ= - 0,I4в) и не мешает его определению.

Вольфрам, если он присутствует в больших количествах, способен, ввиду образования мышьяковисто-вольфрамовых соединений, затруднять отгонку мышьяка, однако его мешающее влияние можно устранить прибавлением в перегонную колбу фосфорной кислоты[8]. О присутствии больших количеств вольфрама можно судить по синей окраске восстановленного раствора в перегонной колбе.

Для разложения пробы навеску обрабатывают азотной и серной кислотами. Если мышьяк содержится в силикатной породе, то пробу разлагают смесью плавиковой, азотной и серной кислот.

Описываемый метод[2] рекомендуется для ускоренного определения мышьяка в рудах и горных породах разнообразного состава при содержании мышьяка от 0,001 до 5%.

Погрешность определения при содержании от 0,1 до 5% укладывается в допустимые расхождения (см. табл.1). Для содержаний от 0,1 до 0,005% расхождение между параллельными определениями не превышает 20-50% от средней величины содержания мышьяка.

Таблица I

Допустимые расхождения[4]

Содержание As , абс.%	Допустимые расхождения, отн. %
Выше 2,0	3
0,5 - 2,0	10 - 5
0,1 - 0,5	20 - 10

Реактивы и материалы

1. Кислота азотная, d 1,40 x) .
2. Кислота плавиковая.
3. Кислота серная, d 1,84 и разбавленная 1:1 и 1:100.
4. Гидразин сернокислый, кристаллический.
5. Калий хлористый, насыщенный раствор.
6. Полярографический сульфатно-хлоридный фон. В колбу емкостью 1 л наливают 200-300 мл воды, 27,8 мл серной кислоты d 1,84, добавляют 37 г хлористого калия, 4,0 мг метиленового синего, предварительно растворенного в теплой воде при помешивании, перемешивают и доливают водой до метки.

x) d - относительная плотность.

7. Типовой раствор мышьяковистокислого натрия, содержащий 0,1 мг мышьяка в 1 мл. Навеску 1,320 г мышьяковистого ангидрида помещают в мерную колбу на 1 л, растворяют в 10 мл 10%-ного раствора едкого натра х.ч., доливают водой до метки и тщательно перемешивают. 1 мл раствора содержит 1 мг мышьяка. 10 мл этого раствора переносят в мерную колбу на 100 мл и доливают до метки водой.

Аппаратура

Прибор для отгонки мышьяка (рис. 2).

Прибор состоит из колбы Вюрца емкостью около 200 мл, в отверстие которой на шлифе вставлена стеклянная трубка с ответвлением для подачи углекислого газа и с шариком на верхнем конце. В шарик впаян конец делительной воронки. Расширение на нижнем конце трубки препятствует забиванию ее образующимися сульфатами. Колбу помещают в глицериновую баню [x]. Боковую трубку колбы Вюрца опускают в мерную колбу, в которой хлористый мышьяк поглощается полярографическим фоном.

Ход анализа

Навеску пробы 0,2 - 2,0 г (в зависимости от предполагаемого содержания мышьяка) помещают в стакан емкостью 200 мл, приливают 10-15 мл азотной кислоты

x) Глицерин можно заменить полисиликоновой жидкостью с температурой вспышки около 280°С. В отличие от глицерина это кремнийорганическое соединение не окисляется, не дымит и со временем не темнеет.

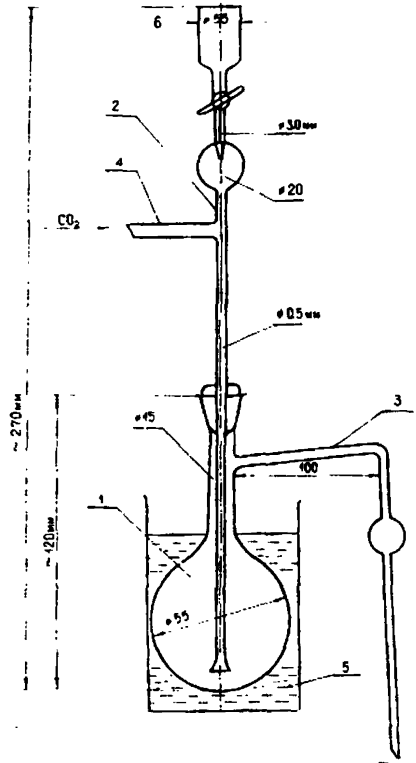


Рис. 2. Прибор для отгонки мышьяка III.
I - колба Вюрца; 2 - стеклянная трубка; 3 - трубка для отвода паров хлористого мышьяка; 4 - трубка для подачи углекислого газа; 5 - глицериновая баня; 6 - делительная воронка

d I,40 и оставляют (без нагревания) до прекращения бурной реакции. Затем выпаривают бо́льшую часть кислоты, прибавляют 20 мл серной кислоты I:I и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты (если мышьяк определяют в силикатных материалах, то навеску разлагают в платиновой чашке смесью кислот плавиковой, азотной и серной в отношении I:I:I и упаривают раствор до выделения паров серной кислоты). Приливают несколько мл воды и снова выпаривают до начала выделения паров серной

кислоты. Обработку водой повторяют два раза. Содержимое стакана после охлаждения количественно переносят в колбу прибора для отгонки мышьяка (рис. 2), ополаскивая стенки стакана серной кислотой I:I (20 мл). Общий объем раствора в колбе должен составлять 30 мл. Серная кислота содержится в растворе в соотношении 2:I. В колбу помещают 50 мг сухого сернокислого гидразина и собирают прибор. Приемником служит погруженная в стакан с холодной водой мерная колба на 50 мл[x)], в которую налито 25 мл полярографического сульфатно-хлоридного фона. Раствор в колбе нагревают в глицериновой бане до I40°С, затем пускают слабый ток углекислого газа и из делительной воронки добавляют по каплям в течение 3-5 мин. насыщенный раствор хлористого калия из расчета I мл на 6-8 мл раствора. По окончании добавления хлористого калия нагревание и пропускание углекислого газа продолжают еще в течение I0-I5 минут.

Раствор в мерной колбе доливают до метки полярографическим фоном и перемешивают. Часть раствора наливают в электролизер, пропускают в течение 5 минут углекислый газ и полярографируют в пределах напряжения поляризации от 0,2 до I,0 в (НКЭ).

Высоту полярографической волны измеряют по полностью вычерченной полярограмме, как указано на рис. I.

---

x) При содержании в пробе мышьяка больше 0,I% колба должна быть на I00 мл; при содержании выше I%-на 200 мл; при содержании более 5% для контроля полноты отгонки дистилляцию повторяют с новым приемником.

Содержание мышьяка находят по градуировочному графику, построенному при полярографировании серии эталонных растворов с заданной концентрацией мышьяка.

Для приготовления серии эталонных растворов в 9 калиброванных мерных колб на 50 мл вводят с помощью калиброванной бюретки определенные объемы типового раствора, содержащего 0,I мг мышьяка III в I мл, доливают до метки полярографическим фоном и перемешивают. Перед полярографированием пропускают в течение 2-3 мин. углекислый газ.

Таблица 2

Эталонные растворы для построения графика

№№ пп	Объем типового раствора, мл	Содержание мышьяка в эталонах	
		мкг/ мл	% (при пересчете на навеску I,000г)
I	0,0	0,0	0,000
2.	0,5	I,0	0,005
3.	I,0	2,0	0,0I0
4.	2,0	4,0	0,020
5.	3,5	7,0	0,035
6.	5,0	I0,0	0,050
7.	7,5	I5,0	0,075
8.	I0,0	20,0	0,I00
9.	I2,5	25,0	0,I25

При полярографировании температура испытуемых растворов должна быть одинакова с температурой, при которой полярографировались эталонные растворы.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле:

$$\% \text{ As} = \frac{X.V}{H.1000} .100 = \frac{X.V}{10.H} ,$$

где: X - найденная по калибровочному графику искомая концентрация мышьяка, мг/мл;

V - объем раствора, подготовленного к полярографированию (объем мерной колбы), мл;

H - навеска пробы, г.

Литература

I. Алимарин И.П., Иванов-Эмин Б.Н. О дистилляции олова в виде галоидных соединений. Труды московского Института тонкой химической технологии им. Ломоносова. Вып. 2, Гизлегпром, 1948.

2. Волкова Г.А., Сочеванов В.Г. Ускоренные методы полярографического определения мышьяка и германия в минеральном сырье. Применение полярографии и амперометрии при контроле качества материалов. Изд. Моск. дома н.-техн. пропаганды. Сб. I, 96, 1964.

3. Долаберидзе Л.Д. О полярографическом определении мышьяка в минеральном сырье. Сборник "Методы полярографического анализа минерального сырья". Госгеолтехиздат, 1960.

4. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по внутрилабораторному контролю МГ и ОН", 1962.

5. Калинин А.И. Простой метод отгонки мышьяка. ЖАХ 18, 13, 1962.

6. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. Госхимиздат, 1959.

7. Морачевский Ю.В., Калинин А.И. Полярографическое определение микрограммовых количеств мышьяка и сурьмы в силикатных материалах. Зав.лаб. № 3, 1961.

8. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья. Госгеолтехиздат, 1958.

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