

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

Б3 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т**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 реагентов, 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

С. 2 ГОСТ 11884.6—78

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 °C 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 °C, 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 контролльном опыте, см³;

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

m — масса навески концентратса, 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 ($d_{\text{сх}}$) и воспроизводимости ($d_{\text{вс}}$), приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{\text{сх}}$	$d_{\text{вс}}$
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 двуххлористым 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.