

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Й Й С Т А Н Д А Р Т

---

## КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

### ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

Издание официальное

## КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Фотометрический и титриметрический методы  
определения мышьякаГОСТ  
14047.5-78Lead concentrates. Determination of arsenic.  
Photometric and titrimetric methods

ОКСТУ 1725

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт распространяется на свинцовые концентраты всех марок и устанавливает фотометрический и титриметрический методы определения массовой доли мышьяка от 0,01 % и выше.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

## 1a. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1a.1. Свинцовый концентрат содержит в виде минералов соединения свинца, цинка и меди (сульфиды, сульфаты, карбонаты) и относится согласно ГОСТ 12.1.005 к веществам I класса опасности, токсичен, пожаро- и взрывоопасен.

Вид опасности — отравление. Пыль свинцового концентрата поступает в организм работающих через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и кожу, вызывая изменения в нервной системе, крови, сосудах, обменные и эндокринные нарушения и изменения желудочно-кишечного тракта.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1a.2. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) свинца и его соединений в воздухе рабочей зоны по ГОСТ 12.1.005 максимально разовая — 0,01 мг/м<sup>3</sup>, среднесменная — 0,007 мг/м<sup>3</sup>.

1a.3. Контроль за содержанием свинцового концентрата в воздухе рабочей зоны производственных помещений — по ГОСТ 12.1.007.

Анализ проб воздуха следует проводить в соответствии с ГОСТ 12.1.016 и по правилам определения вредных веществ в воздухе рабочей зоны, утвержденным Минздравом.

1a.2, 1a.3. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

1a.3.1. Пробы свинцового концентрата, поступившие на анализ, необходимо хранить в пакетах из плотной бумаги, а реактивы применяемые для анализа, — в шкафах или боксах, оборудованных вентиляцией.

1a.3.2. Подготовка проб к анализу (растворение, сплавление, обжиг, купелирование, экстракция) должна проводиться в шкафах, оборудованных местным отсасывающим устройством.

1a.3.3. Помещения лаборатории должны иметь приточно-вытяжную вентиляцию — по ГОСТ 12.4.021.

1a.3.4. Помещения лаборатории и их освещение должны соответствовать СН 245—71 и СНиП П-4—79.

1a.3.5. Лаборатория должна обеспечиваться специальными бытовыми помещениями и устройствами согласно СНиП П-92—76 по III группе производственных процессов.

1a.3.1—1a.3.5. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

1а.4. При использовании сжатых, сжиженных и растворенных газов в процессе анализа требуется соблюдать правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением, утвержденные Госгортехнадзором.

1а.5. Для предотвращения попадания в воздух рабочей зоны вредных для организма веществ, выделяющихся при распылении анализируемых растворов в пламя, горелку пламенного эмиссионного и атомно-абсорбционного спектрофотометров следует помещать во внутрь вытяжного устройства, оборудованного защитным экраном.

1а.6. Все электроустановки и электроаппаратура, применяемые при анализе свинцовых концентратов, должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.019, ГОСТ 12.2.007.0, а также правилам технической эксплуатации и правилам техники безопасности при их эксплуатации, утвержденным Госэнергогнадзором.

Элементы оборудования и установок должны быть окрашены в сигнальные цвета и оборудованы знаками безопасности в соответствии с ГОСТ 12.4.026.

1а.7. Обезвреживание и удаление отходов, образующихся в результате проведения анализа свинцовых концентратов, необходимо проводить в месте, специально отведенном для этих целей, в соответствии с правилами по обезвреживанию и удалению токсичных отходов, утвержденными санитарно-эпидемиологической службой Минздрава.

1а.8. Пожарная безопасность лабораторных помещений должна обеспечиваться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004. Помещения химической лаборатории должны быть оснащены средствами огнетушения в соответствии с ГОСТ 12.4.009.

1а.4—1а.8. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

1а.9. Работающие со свинцовым концентратом должны пользоваться средствами индивидуальной защиты: специальной одеждой по ГОСТ 12.4.103, респираторами по ГОСТ 12.4.034, головными уборами, полихлорвиниловыми рукавицами или перчатками и защитными очками по ГОСТ 12.4.013\* согласно типовым отраслевым нормам бесплатной выдачи спецодежды, спецобуви и предохранительных приспособлений рабочим и служащим.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ МЫШЬЯКА • от 0,01 до 0,2 %)

Метод основан на образовании желтого мышьяково-молибденового комплекса с последующим восстановлением его сернокислым гидразином в слабокислом растворе до молибденовой сини и фотометрировании окрашенного раствора.

От сопутствующих элементов мышьяк (III) отделяют экстракцией четыреххлористым углеродом из раствора соляной кислоты 9 моль/дм<sup>3</sup>, содержащего 0,1 М йодида калия.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

кислоту азотную по ГОСТ 4461;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1 : 1 и 1 : 5;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, очищенную от мышьяка следующим образом: в 500 см<sup>3</sup> соляной кислоты растворяют 10 г йодистого калия. Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 500 см<sup>3</sup>, прибавляют 25 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Дают отстояться и сливают органический слой. Водный слой еще раз экстрагируют 25 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода. Органический слой отбрасывают;

кислоту соляную, раствор с (HCl) = 9 моль/дм<sup>3</sup>. Готовят из очищенной от мышьяка соляной кислоты разбавлением водой 3 : 1;

гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор 1,5 г/дм<sup>3</sup>;

аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 10 г/дм<sup>3</sup> в растворе серной кислоты, разбавленной 1 : 5;

молибдат-гидразиновый реагент: 20 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония разбавляют до 95 см<sup>3</sup> водой, приливают 2,5 см<sup>3</sup> сернокислого гидразина и перемешивают. Готовят в день употребления;

натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>;

\* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.4.013—97.

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

калий йодистый по ГОСТ 4232;

титан треххлористый по ТУ 6-09-01-756;

углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288;

фенолфталеин по ТУ 6-09-5360, спиртовой раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;

стандартные растворы мышьяка:

раствор А. 0,1320 г мышьяковистого ангидрида растворяют при нагревании в 5—10 см<sup>3</sup> раствора едкого натра, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, нейтрализуют по фенолфталеину раствором серной кислоты, разбавленной 1 : 5, и доливают до метки водой.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,1 мг мышьяка;

раствор Б. 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки водой.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 10 мкг мышьяка.

## 2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску свинцовового концентрата массой 0,1000—1,0000 г растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты. Прибавляют 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и осторожно выпаривают до паров серной кислоты. Стенки колбы обмывают водой и выпаривание до паров серной кислоты повторяют. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят до метки водой. Из осветленной части раствора берут аликовую часть, содержащую 10—20 мкг мышьяка, и переносят в делительную воронку. Прибавляют по каплям раствор треххлористого титана до сиреневого цвета и в избыток 0,2 см<sup>3</sup>. Прибавляют трехкратный объем соляной кислоты, 20 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 2 мин. Дают отстояться и сливают органический слой в другую делительную воронку. Экстракцию с 20 см<sup>3</sup> четыреххлористого углерода повторяют и присоединяют органический слой к первому. Объединенные экстракты промывают 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 9 моль/дм<sup>3</sup>, встряхивая 15—20 с. Промытый экстракт сливают в другую делительную воронку, где встряхивают с 10 см<sup>3</sup> воды. При этом мышьяк переходит в водный слой. Рекстракцию мышьяка с 10 см<sup>3</sup> воды повторяют. Объединенные рекстракты сливают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до розовой окраски.

Через 5 мин прибавляют 20 см<sup>3</sup> молибдат-гидразинового реактива и кипятят 5—10 мин в закрытой колбе. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> и доводят до метки молибдат-гидразиновым реактивом.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре в области длин волн 660—680 нм в кюветах с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствором сравнения при измерении оптической плотности служит вода.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с реактивами для внесения в результат анализа соответствующей поправки.

Массовую долю мышьяка находят по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2.2. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0, 5, 10, 20, 30, 40 и 50 мкг мышьяка, разбавляют до 20 см<sup>3</sup> водой, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до розовой окраски. Через 5 мин прибавляют 20 см<sup>3</sup> молибдат-гидразинового реактива и далее анализ продолжают, как указано в п. 2.2.1.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям мышьяка строят градуировочный график.

## 2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 10^6},$$

где  $m_1$  — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, мкг;

$V$  — объем мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем аликовой части раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля мышьяка	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,01 до 0,03	0,005	0,008
Св. 0,03 + 0,06	0,01	0,015
+ 0,06 + 0,1	0,02	0,025
+ 0,1 + 0,3	0,03	0,035

(Измененная редакция, Изм. № 2).

### 3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПРИ МАССОВОЙ ДОЛЕ МЫШЬЯКА свыше 0,2 %)

Метод основан на титровании трехвалентного мышьяка бромноватокислым калием после отделения его от мешающих определению элементов дистилляцией в виде трихлорида в присутствии сернокислого гидразина и бромистого калия.

#### 3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

##### 3.1.1. Для проведения анализа применяют:

установку для отгонки треххлористого мышьяка (см. чертеж);

потенциометр с платиновым индикаторным электродом (в качестве электрода сравнения применяют каломельный электрод);

кислоту азотную по ГОСТ 4461;\*\*

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1 : 1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1 : 9;

гидразин сернокислый по ГОСТ 5841;

калий бромистый по ГОСТ 4160;

калий бромноватокислый по ГОСТ 4457, раствор с  $\left(\frac{1}{6} \text{ KBrO}_3\right) = 0,02 \text{ моль/дм}^3$ ;

готовят следующим образом: 0,5567 г и дважды перекристаллизованной и высушеннной при 180 °C соли растворяют в воде и переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>. Раствор разбавляют до метки водой и перемешивают;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензольсульфокислый натрий) 0,1 %-ный раствор.

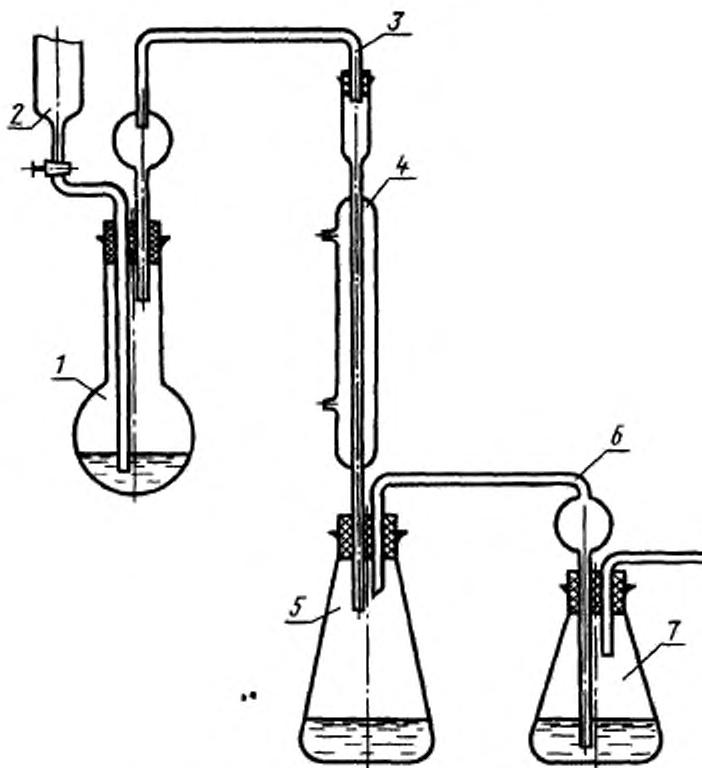
(Измененная редакция, Изм. № 2).

#### 3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску свинцового концентрата массой 0,5000—1,0000 г, в зависимости от содержания мышьяка, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 15—20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, нагревают в течение 5—10 мин, затем приливают 20 см<sup>3</sup> разбавленной 1 : 1 серной кислоты и вновь нагревают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки колбы водой и повторяют нагревание до появления паров серной кислоты. После охлаждения раствора приливают 40—50 см<sup>3</sup> воды и кипятят в течение 3—5 мин. Раствор слегка охлаждают передносят в перегонную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, пользуясь при этом разбавленной 1 : 9 соляной кислотой. К раствору, объем которого равен 140—150 см<sup>3</sup>, прибавляют 1—2 г гидразина, 1 г бромистого калия, 150 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и закрывают колбу пробкой с насадкой.

В приемник и контрольный приемник наливают 50—60 см<sup>3</sup> воды. Раствор в перегонной колбе нагревают до кипения. Дистилляцию трихлорида мышьяка продолжают до тех пор, пока объем раствора в приемнике не достигнет 200 см<sup>3</sup>. Дистиллят переводят в коническую колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, нагревают до 60—70 °C, добавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого и титруют мышьяк раствором бромноватокислого калия до исчезновения розовой окраски. К концу титрования ведут медленно и при энергичном перемешивании.

## Установка для дистилляции мышьяка



1 — перегонная колба вместимостью 500 см<sup>3</sup>; 2 — капельная воронка; 3 — насадка с брызгоуловителем; 4 — водяной холодильник; 5 — приемник (коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>); 6 — стеклянная трубка с грушевидным расширением; 7 — контрольный приемник (коническая колба вместимостью 250 см<sup>3</sup>)

Мышьяк в растворе может быть определен потенциометрическим методом. Нагревание в этом случае не требуется.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

### 3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю мышьяка ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{TV \cdot 100}{m},$$

где  $T$  — титр 0,02 моль/дм<sup>3</sup> раствора бромноватокислого калия по мышьяку, равный 0,000749 г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора бромноватокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески концентрата, г.

3.3.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля мышьяка	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,1 до 0,3	0,03	0,05
Св. 0,3 » 0,7	0,05	0,1
» 0,7 » 2	0,15	0,2
» 2 » 5	0,2	0,25

(Измененная редакция, Изм. № 2).

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

## РАЗРАБОТЧИКИ

М.Г. Саюн, К.Ф. Гладышева, В.А. Колесникова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.08.78 № 2310

3. ВЗАМЕН ГОСТ 14047.5-71

## 4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 12.1.004-91	1а.8	ГОСТ 3765-78	2.1.1
ГОСТ 12.1.005-88	1а.1, 1а.2	ГОСТ 4160-74	3.1.1
ГОСТ 12.1.007-76	1а.3	ГОСТ 4204-77	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.1.016-79	1а.3	ГОСТ 4232-74	2.1.1
ГОСТ 12.1.019-79	1а.6	ГОСТ 4328-77	2.1.1
ГОСТ 12.2.007.0-75	1а.6	ГОСТ 4457-74	3.1.1
ГОСТ 12.4.009-83	1а.8	ГОСТ 4461-77	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.4.013-85	1а.9	ГОСТ 5841-74	2.1.1, 3.1.1
ГОСТ 12.4.021-75	1а.3.3	ГОСТ 20288-74	2.1.1
ГОСТ 12.4.026-76	1а.6	ГОСТ 20490-75	2.1.1
ГОСТ 12.4.034-85	1а.9	ГОСТ 27329-87	1.1
ГОСТ 12.4.103-83	1а.9	ТУ 6-09-5360-87	2.1.1
ГОСТ 1973-77	2.1.1	ТУ 6-09-01-756-88	2.1.1
ГОСТ 3118-77	2.1.1, 3.1.1 **		

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7-95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-95)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июле 1984 г., июне 1989 г. (ИУС 11-84, 10-89)

Редактор Т.С. Шеко  
 Технический редактор В.Н. Прусакова  
 Корректор М.С. Кабашова  
 Компьютерная верстка С.В. Рябовой

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 07.04.99. Подписано в печать 30.04.99. Усл.печл. 0,93. Уч.-издл. 0,70.  
 Тираж 133 экз. С 2757. Зак. 373.