ГОСТ 22772.7—96
(ИСО 320—81)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Издание официальное

БЗ 1—98

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 147, Институтом стандартных образцов (ИСО ЦНИИчермет)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9—96 от 12.04.96)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 320—81 «Руды марганцевые. Определение содержания серы. Гравиметрические методы в виде сульфата бария и титриметрический метод в виде двуокиси серы после сжигания»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 9 декабря 1997 г. № 402 межгосударственный стандарт ГОСТ 22772.7—96 (ИСО 320—81) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22772.7—77

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Титриметрический метод 1
5 Гравиметрический метод 4
6 Метод с использованием автоматических анализаторов 6
Приложение А Руды марганцевые. Определение содержания серы. Гравиметрические методы в виде сульфата бария и титриметрический метод в виде двуокиси серы после сжигания (ИСО 320—81) 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения серы

Manganese ores, concentrates and agglomerates.
Methods for determination of sulphur

Дата введения 1999—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает титриметрический метод определения массовой доли серы от 0,005 до 0,5 %, гравиметрический от 0,06 до 1 % и метод с использованием автоматических анализаторов от 0,005 до 1 %, а также метод определения по международному стандарту ИСО 320 в соответствии с приложением А.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4108—72 Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4202—75 Калий йодноватокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 5583—78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 8050—85 Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10163—76 Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 16539—79 Меди (II) оксид. Технические условия

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 22772.0—96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

4 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на прокаливании навески пробы в токе кислорода или углекислого газа при 1250—1350 °С, поглощении образующейся двуокиси серы водой и титровании сернистой кислоты раствором йодид-йодата в присутствии индикатора крахмала.

Издание официальное

4.1 Аппаратура и реактивы

Установка для определения массовой доли серы (см. рисунок).

Лодочки фарфоровые № 2 — по ГОСТ 9147.

Трубки огнеупорные умллито-кремнеземистые.

Крючок из жаропрочной стали длиной 600—700 мм.

Кальций хлористый плавленый в виде гранул.

Ангидрон.

Марганца двуокись, приготовленная следующим образом: 200 г марганца сернокислого четырехводного растворяют в 2,5 дм³ горячей воды, затем в значительном избытке прибавляют аммиак. Добавляют 1 дм³ раствора надсернокислого аммония и смесь кипятят в течение 10 мин. Во время кипения прибавляют аммиак до щелочной реакции и выдерживают раствор до полного выделения осадка двуокиси марганца, который отфильтровывают на пористый стеклянный фильтр, предварительно несколько раз декантируя водой, слабо подкисленной серной кислотой. Затем осадок промывают водой, высушивают при 110 °С и растирают в ступке.

Асбест, пропитанный двуокисью марганца, приготовленный следующим образом: 13 г сернокислого марганца растворяют в небольшом количестве воды и этим раствором пропитывают 90 г асбестового волокна, предварительно прокаленного при 800—1000 °С. После этого в стакан с асбестом, пропитанным сернокислым марганцем, добавляют 7 г марганцовокислого калия, растворенного в 200 см³ воды, и кипятят в течение нескольких минут. Затем асбест отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают горячей водой до отсутствия в фильтрате сернокислых солей. Пропитанный двуокисью марганца асбест сушат при 105 °С.

Кислород газообразный технический и медицинский по ГОСТ 5583.

Двуокись углерода газообразная и жидкая по ГОСТ 8050.

Плавни:

Меди (II) оксид по ГОСТ 16539, ч. д. а, или меди (II) оксид — проволока, прокаленная при 850 °С в течение 2 ч.

Хрома окись, прокаленная при 850 °С в течение 2 ч.

Ванадия пятиокись, прокаленная при 500 °С в течение 3—4 ч.

Калия гидрат окиси (кали едкое).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Марганец сернокислый, 4-водный.

Калий йодноватокислый по ГОСТ 4202.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 225 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор 0,5 г/дм³, приготовленный следующим образом: 0,5 г крахмала смешивают с 50 см³ воды, полученную суспензию вливают в 950 см³ кипящей воды при перемешивании, приливают 15 см³ серной кислоты, кипятят в течение 1—2 мин и охлаждают.

Титрованные растворы йодид-йодата калия:

Раствор А, приготовленный следующим образом: 0,0862 г йодноватокислого калия, 17 г йодистого калия, 0,4 г едкого калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают;

растворы Б, В и Г готовят разбавлением раствора А водой в соотношении 1 : 2 (раствор Б), 1 : 4 (раствор В) и 1 : 6 (раствор Г). Растворы хранят в склянках из темного стекла.

Массовую концентрацию раствора йодид-йодата калия устанавливают по трем навескам стандартного образца марганцевой руды, концентрата или агломерата, близкого по химическому составу и содержанию серы к анализируемой пробе, проведенного через все стадии анализа в соответствии с 4.3.

Массовую концентрацию раствора йодид-йодата C, выраженную в граммах серы на кубический сантиметр раствора, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{A \cdot m}{(V - V_1) \cdot 100},$$

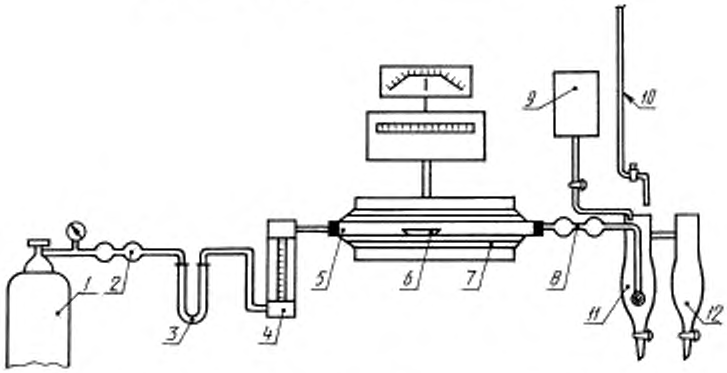
где A — массовая доля серы в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, г;

V — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование раствора стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Установка для определения массовой доли серы



1 — баллон с кислородом или двуокисью углерода, снабженный редукционным вентилем; *2* — хлоркальциевая трубка; *3* — U-образная трубка, содержащая в первой половине (по ходу газа) двуокись марганца или асбест, пропитанный двуокисью марганца, во второй — ангидрон; *4* — ротаметр для измерения расхода газа; *5* — огнеупорная трубка длиной 750—800 мм с внутренним диаметром 18—20 мм; концы трубки должны выступать из печи не менее чем на 180—200 мм с каждой стороны; *6* — фарфоровая лодочка; *7* — печь трубчатая горизонтальная с силитовыми или карборундовыми нагревателями, обеспечивающими нагрев до 1400 °С, с автоматическим регулирующим устройством и водяным охлаждением; *8* — стеклянная трубка с расширением, заполненная ватой для очистки смеси газов, выходящих из печи, от механических примесей; *9* — сосуд с раствором крахмала; *10* — бюретка с титрованным раствором йодид-йодата калия; *11* — поглотительный сосуд; *12* — сосуд сравнения (допускается титрование с применением сосудов другой формы или без сосудов сравнения).

4.2 Подготовка к анализу

4.2.1 Лодочки перед применением прокаливают в муфельной печи при 900 — 1000 °С в течение 4—5 ч или в токе кислорода в течение 3—5 мин при 1250—1300 °С.

Стеклянные части прибора соединяют плотно встык при помощи отрезков резиновых трубок так, чтобы продукты горения не находились в соприкосновении с резиновыми трубками.

Фарфоровую трубку вставляют в печь и предварительно прокаливают по всей длине при 1250—1350 °С в токе кислорода. Трубки с обеих сторон закрывают хорошо подогнанными резиновыми пробками со штуцером и металлической шайбой или используют специальное автоматическое запорное устройство.

4.2.2 Перед началом работы печь нагревают до 1250—1300 °С и проверяют установку на герметичность по положению поплавка ротаметра.

4.2.3 Полноту выжигания серы из фарфоровой трубки контролируют следующим образом: поглотительный сосуд и сосуд для сравнения наполняют на $^1/_3$ высоты раствором крахмала, прибавляют раствор йодид-йодата калия до бледно-голубой окраски и пропускают кислород или двуокись углерода.

Если через 4—5 мин окраска раствора в поглотительном сосуде исчезает, прибавляют раствор йодид-йодата калия до окрашивания раствора в бледно-голубой цвет и вновь пропускают кислород или двуокись углерода. Если окраска раствора в поглотительном сосуде не изменяется, это означает, что сера полностью выгорела из фарфоровой трубки.

4.2.4 Поглотительный сосуд и сосуд с раствором сравнения заполняют на $^1/_3$ или $^1/_2$ высоты (в зависимости от массовой доли серы в пробе) раствором крахмала, окрашенным в присутствии раствора йодид-йодата в бледно-голубой цвет.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы массой 1 г при массовой доле серы до 0,02 %; 0,5 г — при массовой доле серы от 0,02 до 0,2 % и 0,25 г — при массовой доле серы более 0,2 % помещают в фарфоровую лодочку и покрывают плавнем массой 1 г.

Лодочку помещают в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки. Трубку закрывают пробкой и пропускают кислород или двуокись углерода со скоростью 2,5—3 дм^3/мин. Когда сернистый газ, поступающий из печи в поглотительный сосуд, начнет обесцвечивать раствор, из бюретки приливают раствор йодид-йодата калия, отрегулировав скорость так, чтобы жидкость все время оставалась бледно-голубого цвета. При массовой доле серы до 0,01 % используют раствор йодид-йодата калия Г, при массовой доле серы от 0,01 до 0,02 % — раствор В, при массовой доле серы от 0,02 до 0,08 % — раствор Б, при массовой доле серы более 0,08 % — раствор А.

Титрование считают законченным, когда интенсивность окраски поглотительного раствора не изменяется или интенсивность окраски растворов в обоих сосудах будет одинаковой.

Для контроля полноты выгорания серы из навески подачу кислорода или двуокиси углерода продолжают еще в течение 1—2 мин, если интенсивность окраски раствора не уменьшается, определение считают законченным.

4.3.2 Раствор контрольного опыта получают, как указано в 4.3.1, прокаливая лодочку с выбранным плавнем.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю серы X в процентах рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C(V - V_1) \cdot K \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора йодид-йодата калия по сере, г/см³;

V — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование раствора анализируемой пробы, см³;

V_1 — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли серы на массовую долю ее в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0).

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли серы должны соответствовать указанным в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля серы	Δ	d_2	d_3	$d_к$	δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,002	0,002	0,003	0,003	0,001
Св. 0,01 » 0,02 »	0,003	0,003	0,004	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,005	0,005	0,006	0,006	0,003
» 0,05 » 0,1 »	0,008	0,008	0,010	0,010	0,005
» 0,1 » 0,2 »	0,012	0,013	0,015	0,015	0,008
» 0,2 » 0,5 »	0,016	0,017	0,020	0,020	0,010
» 0,5 » 1,0 »	0,024	0,025	0,030	0,030	0,016

5 ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении сульфат-иона в слабокислой среде раствором хлористого бария в виде сернокислого бария.

5.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева 800 °С.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Натрий углекислый по ГОСТ 83, раствор 5 г/дм³.

Смесь для спекания 1 готовят следующим образом: растирают в ступке углекислый натрий и марганцовокислый калий в соотношении 1 : 1.

Смесь для спекания 2 готовят следующим образом: растирают в ступке углекислый натрий и азотнокислый калий в соотношении 4 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Барий хлорид 2-водный по ГОСТ 4108, раствор 100 г/дм³.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 1 г/дм³.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Метиловый красный (индикатор), спиртовой раствор: 0,025 г индикатора растворяют в 250 см³ 60 %-ного раствора спирта.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 Масса навески пробы и количество смеси для спекания в зависимости от массовой доли серы должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Масса навески пробы, г	Количество смеси для спекания, г	
		Смесь 1	Смесь 2
От 0,05 до 0,1 включ.	3	7 (5 + 2)	7 (5 + 2)
Св. 0,1 » 0,2 »	2	5 (3 + 2)	5 (3 + 2)
» 0,2 » 0,4 »	1	3 (2 + 1)	2 (1,5 + 0,5)
» 0,4 » 1 »	0,5	3 (2 + 1)	2 (1,5 + 0,5)

5.2.2. Новые фарфоровые тигли предварительно обрабатывают, прокаливая в них 7 г смеси для спекания 1 или 2 при 800 °С в течение 20 мин.

Навеску пробы помещают в тигель, перемешивают с большей частью смеси для спекания 1 или 2 в соответствии с таблицей 2, уплотняют и засыпают сверху оставшейся частью смеси. Тигель помещают в холодную муфельную печь, нагревают до 700—800 °С и выдерживают в течение 30 мин.

Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 150 см^3 горячей воды, нагревают, время от времени перемешивая и раздавливая комочки стеклянной палочкой. Тигель вынимают из стакана и обмывают водой. Если при выщелачивании пека раствор окрашивается в зеленый цвет манганатом, то последний восстанавливают, добавляя несколько капель спирта или перекиси водорода, и нагревают раствор до обесцвечивания.

Горячий раствор фильтруют через фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы, собирая фильтрат в высокий стакан вместимостью 500—600 см^3. Осадок промывают 6—8 раз горячим раствором углекислого натрия.

При массовой доле свинца и бария более 1 % раствор фильтруют, оставляя большую часть осадка в стакане, в котором проводилось выщелачивание. Приливают 50 см^3 горячего раствора углекислого натрия, кипятят в течение 5—10 мин и фильтруют через тот же фильтр. Затем осадок переносят из стакана на фильтр и промывают 5—6 раз тем же раствором углекислого натрия. Осадок отбрасывают.

Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой по индикатору метиловому красному и приливают 1—1,5 см^3 соляной кислоты в избыток. Раствор доливают водой до объема 200 см^3, нагревают до кипения и приливают при перемешивании небольшими порциями 15 см^3 горячего раствора хлорида бария 2-водного. Раствор с осадком кипятят 5—10 мин и оставляют на 12 ч при комнатной температуре.

Раствор фильтруют, не перемешивая, через двойной плотный фильтр с небольшим количеством фильтробумажной массы.

Осадок в стакане промывают декантацией три раза горячей водой, затем количественно переносят на фильтр и промывают горячей водой до полного удаления хлор-ионов в промывных водах (реакция с азотнокислым серебром).

Фильтр с осадком помещают в прокаленный взвешенный платиновый тигель, озоляют без воспламенения, осторожно сжигают при достаточном доступе воздуха и прокаливают при 800 °С в течение 30 мин. Тигель с остатком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

5.2.3 Для внесения поправки на содержание серы в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю серы X_S в процентах рассчитывают по формуле

$$X_S = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}1374 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка сернокислого бария, г;

m_2 — масса осадка сернокислого бария в контрольном опыте, г;

0,1374 — коэффициент пересчета сернокислого бария на серу;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли серы на массовую долю ее в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0).

5.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли серы указаны в таблице 1 (4.4.2).

6 МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

Метод основан на сжигании навески пробы в токе кислорода в присутствии плавней при 1250—1700 °С (в зависимости от применяемого метода регистрации) и регистрации выделившегося сернистого газа методами кулонометрического титрования или ИК-спектроскопии с использованием автоматических анализаторов.

Интервал определяемых концентраций устанавливают в зависимости от типа анализатора.

6.1 Аппаратура

Для проведения анализа применяют автоматический анализатор любого типа, работа которого основана на одном из указанных в сущности метода принципах.

6.2 Проведение анализа

Анализ проводят в соответствии с инструкцией, прилагаемой к применяемому автоматическому анализатору.

6.3 Обработка результатов

6.3.1 Массовую долю серы (X_S) в процентах определяют по цифровому табло анализатора за вычетом массовой доли серы в контрольном опыте.

6.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли серы указаны в таблице 1 (4.4.2).

*ПРИЛОЖЕНИЕ А**
(рекомендуемое)

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ВИДЕ СУЛЬФАТА БАРИЯ И ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД В ВИДЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ ПОСЛЕ СЖИГАНИЯ (ИСО 320—81)

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает три метода определения содержания серы в марганцевых рудах:

методы I и II — гравиметрические методы в виде сульфата бария, применяемые для марганцевых руд с содержанием серы более 0,01 % по массе (*m*/*m*);

метод III — титриметрический метод в виде двуокиси серы после сжигания.

Настоящий стандарт применяют совместно с ИСО 4297 (ГОСТ 22772.0).

2 ССЫЛКИ

ИСО 4296-1—84 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы

ИСО 4296-2—83 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 2. Приготовление проб

ИСО 4297—78 (ГОСТ 22772.0—96) Руды и концентраты марганцевые. Методы химического анализа. Общие правила проведения

3 Метод I. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ПЕРВЫЙ ВАРИАНТ)

3.1 Сущность метода

Переведение серы, содержащейся в анализируемой пробе (обычно в виде пиритов и баритов), в сульфат натрия путем сплавления руды с карбонатом натрия и окислителем при 800—900 °С. Выщелачивание плава водой с последующим фильтрованием для отделения сульфат-ионов от сопутствующих элементов, мешающих определению. Осаждение сульфат-ионов, находящихся в фильтрате, хлоридом бария и определение содержания серы в виде сульфата бария.

3.2 Реактивы

3.2.1 Натрий углекислый безводный.

3.2.2 Натрия перекись.

3.2.3 Смесь для сплавления, состоящая из 30 г безводного углекислого натрия, 25 г окиси магния и 2 г хлорноватокислого калия.

Хлорноватокислый калий тонко измельчают с небольшим количеством безводного карбоната натрия в фарфоровой ступке. Затем добавляют оставшееся количество углекислого натрия и окиси магния и хорошо перемешивают.

3.2.4 Этиловый спирт.

3.2.5 Натрий углекислый, раствор 10 г/дм^3.

3.2.6 Кислота соляная плотностью 1,19 г/см^3, разбавленная 1 : 1.

3.2.7 Барий хлористый, раствор 100 г/дм^3.

3.2.8 Раствор для промывания: 10 см^3 раствора хлористого бария прибавляют к 10 см^3 соляной кислоты и разбавляют до 1 дм^3 водой.

3.2.9 Серебро азотнокислое, раствор 1 г/дм^3.

3.2.10 Метиловый красный, индикатор, спиртовой раствор 1 г/дм^3.

3.3 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

3.3.1 Платиновые тигли (для методики А).

3.3.2 Никелевые тигли (для методики Б).

3.3.3 Муфельная печь.

3.4 Проба

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 4291-1 (см. ГОСТ 16598), приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

3.5 Выполнение определения

3.5.1 *Проба для анализа*

Взвешивают навеску пробы массой 3—5 г.

3.5.2 *Определение*

* Применяют при экспортно-импортных поставках.

3.5.2.1 *Методика А*

Навеску пробы (3.5.1) помещают в платиновый тигель, добавляют от 4 до 7 г смеси для сплавления (3.2.3) и тщательно перемешивают. Помещают тигель в муфельную печь и сплавляют при 800—900 °С в течение 20—30 мин. Охлаждают тигель, помещают его в стакан вместимостью 300 см³ и выщелачивают плав в 70—100 см³ горячей воды (60—70 °С), затем нагревают до полного разложения плава, удаляют тигель из стакана и промывают его водой.

Если раствор окрашивается манганатом в зеленый цвет, его восстанавливают добавлением нескольких капель этилового спирта (3.2.4) и нагревают до полного обесцвечивания.

Фильтруют горячий раствор через беззольный фильтр в стакан вместимостью 500 см³, оставляя большую часть осадка в стакане, в котором проводили растворение.

В стакан с остатком приливают 50 см³ горячего раствора углекислого натрия (3.2.5), кипятят в течение 5—10 мин и фильтруют раствор через тот же фильтр. Повторяют эту операцию 2—3 раза. Переносят осадок из стакана на фильтр и промывают 4 раза горячим раствором углекислого натрия. Фильтрат объемом 250—300 см³ осторожно нейтрализуют соляной кислотой (3.2.6) в присутствии индикатора метилового красного (3.2.10), затем приливают в избыток 1—1,5 см³ этой же кислоты.

Нагревают раствор до кипения и затем приливают по каплям 10—15 см³ горячего раствора хлористого бария (3.2.7) при постоянном перемешивании. Осторожно кипятят раствор и выпаривают до 150—200 см³, оставляют на 12 ч при комнатной температуре для осаждения сульфата бария.

Отфильтровывают осадок на плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы; струей холодного раствора для промывания (3.2.8) смывают осадок из стакана.

Промывают осадок на фильтре 3—4 раза раствором для промывания, затем теплой водой до полного удаления хлорид-ионов из промывных вод (реакция с раствором азотнокислого серебра) (3.2.9).

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый или фарфоровый тигель и высушивают. Озоляют и осторожно прокаливают при 600—700 °С в течение 30 мин. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

3.5.2.2 *Методика Б*

Помещают навеску пробы (3.5.1) в никелевый тигель, добавляют 3—5 г карбоната натрия (3.2.1) и 3—5 г перекиси натрия (3.2.2), тщательно перемешивают.

Помещают тигель в муфельную печь и сплавляют в течение 20—30 мин при 550—600 °С. После охлаждения тигель помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 100—150 см³ воды и нагревают плав до полного растворения. Вынимают тигель из стакана, тщательно обмывают его горячей водой.

Продолжают определение в соответствии с методикой А (3.5.2.1), начиная с операции восстановления манганата.

3.6 Выражение результатов

3.6.1 *Расчет*

Массовую долю серы X_S в процентах (по массе) рассчитывают по формуле

$$X_S = \frac{m_1 \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{m_0} \cdot K,$$

где m_1 — масса осадка сульфата бария, г;

m_0 — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета содержания серы на ее содержание в сухом материале;

0,1374 — коэффициент пересчета сульфата бария на серу.

3.6.2 Допускаемые отклонения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в таблице

Содержание серы, % (по массе)	Допускаемые отклонения, % (по массе)
От 0,010 до 0,030 включ.	± 0,001
» 0,030 » 0,050 »	± 0,002
» 0,050 » 0,100 »	± 0,003
» 0,100 » 0,200 »	± 0,006

4. Метод II. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (ВТОРОЙ ВАРИАНТ)

4.1 Сущность метода

Растворение анализируемой пробы в соляной кислоте в присутствии хлората калия. Осаждение сульфат-ионов в виде сульфата бария.

4.2 Реактивы

4.2.1 Калий хлорноватокислый.

4.2.2 Натрий углекислый безводный.

4.2.3 Кислота соляная плотностью 1,19 г/см³.

4.2.4 Кислота соляная, разбавленная 1 : 1.

4.2.5 Кислота фтористоводородная плотностью 1,14 г/см³, 40 %-ный раствор.

4.2.6 Кислота азотная плотностью 1,40 г/см³.

4.2.7 Барий хлористый, раствор 100 г/дм³.

4.2.8 Барий азотнокислый, раствор 10 г/дм³.

4.2.9 Натрий углекислый, раствор 10 г/дм³.

4.2.10 Раствор для промывания: 10 см³ раствора хлористого бария приливают к 10 см³ соляной кислоты и разбавляют до 1 дм³ водой.

4.2.11 Серебро азотнокислое, раствор 1 г/дм³.

4.2.12 Метиловый красный, индикатор, спиртовой раствор 1 г/дм³.

4.3 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

4.3.1 Электрическая плитка или водяная баня.

4.3.2 Платиновые тигли.

4.4 Проба

Отбор проб проводят в соответствии с ИСО 4291-1 (см. ГОСТ 16598), приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

4.5 Выполнение определения

4.5.1 *Проба для анализа*

Взвешивают навеску пробы массой 2—5 г и помещают ее в стакан вместимостью 300 см³.

4.5.2 *Определение*

4.5.2.1 В стакан, содержащий анализируемую пробу, прибавляют 1—2 г хлорноватокислого калия (4.2.1) и растворяют в 20—30 см³ соляной кислоты (4.2.3) при умеренном нагревании.

4.5.2.2 После растворения навески приливают 3—5 см³ раствора хлористого бария (4.2.7) и выпаривают досуха.

4.5.2.3 Увлажняют сухой остаток 4—5 см³ соляной кислоты (4.2.4), умеренно нагревают на электрической плитке или на водяной бане в течение 5—10 мин, затем приливают 150—200 см³ горячей воды. После растворения солей осадок отфильтровывают на плотный фильтр.

Промывают осадок раствором для промывания (4.2.10). Помещают раствор с осадком в платиновый тигель, увлажняют 5—10 каплями раствора нитрата бария (4.2.8) и осторожно прокаливают при 500—600 °С. Увлажняют охлажденный осадок 10—12 каплями азотной кислоты (4.2.6), приливают 10—15 см³ раствора фтористоводородной кислоты (4.2.5), выпаривают досуха и прокаливают при температуре 500—600 °С.

4.5.2.4 Сплавляют остаток в тигле с 3—4 г углекислого натрия (4.2.2) при 950—1000 °С. Помещают тигель в стакан вместимостью 150 см³ и растворяют плав в 50 см³ воды при нагревании. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности в стакан вместимостью 300—400 см³, затем тщательно промывают стакан и фильтр 8—10 раз горячим раствором карбоната натрия (4.2.9).

4.5.2.5 Фильтр с осадком отбрасывают. Раствор объемом около 300 см³ осторожно нейтрализуют соляной кислотой (4.2.3) в присутствии индикатора метилового красного (4.2.12), приливают в избыток 1 см³ этой кислоты и нагревают раствор.

В кипящий раствор приливают по каплям при непрерывном перемешивании 10—15 см³ горячего (60—70 °С) раствора хлористого бария (4.2.7).

Накрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор в течение 10 мин. Снимают стакан с плитки и оставляют на 12 ч.

Отфильтровывают осадок на плотный фильтр, содержащий немного фильтробумажной массы, осадок промывают 5—6 раз раствором для промывания (4.2.10), затем теплой водой до полного удаления хлорид-ионов [реакция с раствором азотнокислого серебра (4.2.11)].

4.5.2.6 Помещают фильтр с осадком сульфата бария в предварительно взвешенный прокаленный платиновый или фарфоровый тигель. Осторожно озоляют и прокаливают при 600—700 °С в течение 30 мин. Охлаждают тигель с осадком в эксикаторе и взвешивают.

4.6 Выражение результатов

4.6.1 *Расчет*

Содержание серы X_S в процентах (по массе) рассчитывают, как указано в 3.6.1.

4.6.2 Допускаемые отклонения между результатами параллельных определений указаны в таблице (3.6.2).

5 Метод III. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ВИДЕ ДВУОКИСИ СЕРЫ

5.1 Сущность метода

Сжигание анализируемой пробы в токе кислорода при 1350—1400 °С или в токе двуокиси углерода при 1200—1250 °С; поглощение выделяющейся двуокиси серы водой и титрование образовавшейся сернистой кислоты титрованным раствором йода в присутствии индикатора крахмала.

5.2 Реактивы

5.2.1 Кальций хлористый безводный, гранулированный.

5.2.2 Калия гидрат окиси гранулированный.

5.2.3 Калия гидрат окиси, раствор 300 г/см³.

5.2.4 Кислота серная плотностью 1,84 г/см³.

5.2.5. Йод, титрованный раствор c ($^1/_2$ J_2) = 0,005 моль/дм³.

5.2.5.1 *Приготовление раствора*

Помещают 0,635 г кристаллического йода и 1,3 г йодноватокислого калия в стакан вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ воды и доливают водой до 1 дм³.

5.2.5.2 *Установка титра раствора*

Титр раствора йода устанавливают по стандартному образцу марганцевой руды с известным содержанием серы, приблизительно равным содержанию серы в анализируемом образце, проведенному через все стадии анализа.

Титр раствора йода T в граммах на кубический сантиметр рассчитывают по формуле

$$T = \frac{B \cdot m}{V \cdot 100},$$

где B — содержание серы в стандартном образце марганцевой руды, % по массе;

m — масса навески стандартного образца, г;

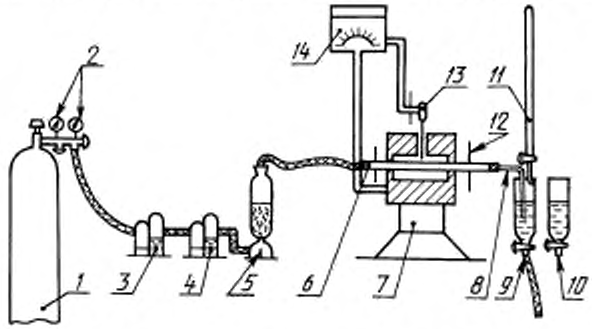
V — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см³.

За титр принимают среднее арифметическое результатов трех измерений.

5.2.6 Крахмал, раствор 5 г/дм³. 0,5 г растворимого крахмала измельчают в ступке, смешивают с 20 см³ воды и вливают тонкой струей в сосуд, содержащий 80 см³ кипящей воды.

Установка для определения массовой доли серы представлена на рисунке.

Установка для определения массовой доли серы титриметрическим методом



1 — баллон с кислородом или двуокисью углерода; *2* — редукционный вентиль; *3* — промывной сосуд (склянка Тищенко), содержащий раствор гидрата окиси калия; *4* — промывной сосуд (склянка Тищенко), содержащий серную кислоту; *5* — сушильная колонка, заполненная гидратом окиси калия гранулированным и хлористым кальцием; *6* — огнеупорная фарфоровая трубка для сжигания; *7* — электрическая печь с силитовыми нагревателями; *8* — выходная трубка; *9* — поглотительный сосуд с раствором крахмала; *10* — сосуд с раствором сравнения; *11* — бюретка с титрованным раствором йода; *12* — асбестовый экран; *13* — терморегулятор; *14* — трансформатор

Кислород или двуокись углерода, используемые для определения, пропускают из баллона *1* через редукционный вентиль *2* в промывные сосуды *3* и *4*, содержащие раствор гидрата окиси калия (5.2.3) и серной кислоты (5.2.4) соответственно, и в сушильную колонку *5*, нижняя половина которой заполнена гранулированным гидратом окиси калия (5.2.2), а верхняя половина — сухим хлористым кальцием (5.2.1), покрытым фильтром из стекловолокна (стекловаты).

Если анализируемую пробу сжигают в токе двуокиси углерода, промывные сосуды *3* и *4* можно исключить из схемы, а сушильную колонку *5* заполнить безводным перхлоратом магния или хлористым кальцием.

Очищенный и сухой кислород подают через резиновую трубку в фарфоровую огнеупорную трубку для сжигания *6* диаметром 19—20 мм, установленную в электрической печи *7*.

Газообразные продукты сгорания вместе с избытком кислорода или двуокиси углерода выводятся из трубки для сжигания через выходную трубку *8* в поглотительный сосуд *9* высотой 250 мм и диаметром 30 мм, наполовину заполненный раствором крахмала (5.2.6), окрашенным йодом в бледно-голубой цвет. Сосуд 10, расположенный рядом, заполняют тем же раствором, который служит раствором сравнения.

Бюретку *11* заполняют титрованным раствором йода (5.2.5).

Электрическая печь *7* с силитовыми нагревателями (карбонитридом кремния Si_2NC_2) питается переменным током через трансформатор *14*, снабженный терморегулятором *13*.

Для предотвращения перегрева концов фарфоровой огнеупорной трубки *6* торцевые концы печи покрыты асбестовым экраном *12*. Концы трубки должны выступать из печи на 150—200 мм. Концы трубки охлаждают снаружи влажной хлопчатобумажной тканью в местах, где они заглушены.

5.3 Проба

Отбор проб марганцевых руд проводят в соответствии с ИСО 4296-1 (см. ГОСТ 16598), приготовление проб в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

5.4. Выполнение определения

5.4.1 *Проба для анализа*

Взвешивают в фарфоровую лодочку, предварительно прокаленную при 1350—1400 °С в токе кислорода или при 1200—1250 °С в токе двуокиси углерода, навеску массой 1 г при массовой доле серы до 0,02 % (по массе) и 0,5 г при массовой доле серы выше 0,02 % (по массе).

5.4.2 *Определение*

5.4.2.1 *Перед сжиганием установку проверяют на герметичность.*

5.4.2.2 Наполняют поглотительный сосуд *9* и сосуд с раствором сравнения *10* до половины их объема раствором крахмала (5.2.6), окрашенным титрованным раствором йода (5.2.5) в бледно-голубой цвет.

5.4.2.3 Помещают лодочку с анализируемой пробой (5.4.1) в самый горячий участок огнеупорной фарфоровой трубки. Быстро закрывают трубку и пропускают кислород или двуокись углерода со скоростью 4 дм^3/мин. Когда сернистый газ, поступая из печи в поглотительный сосуд, начнет обесцвечивать нижнюю часть жидкости, по каплям приливают титрованный раствор йода с такой скоростью, чтобы жидкость все время оставалась бледно-голубого цвета в течение всего анализа.

Сжигание анализируемой пробы считается законченным, когда бледно-голубой цвет раствора в поглотительном сосуде останется неизменным в течение 2 мин при непрерывном токе кислорода (или двуокиси углерода) без добавления раствора йода.

5.5 Выражение результатов

5.5.1 *Расчет*

Содержание серы X_S в процентах (по массе) рассчитывают по формуле

$$X_S = \frac{T(V_2 - V_1) \cdot 100}{m_0} \cdot K,$$

где T — титр раствора йода, г/см^3;

V_2 — объем раствора йода, израсходованный на титрование раствора пробы, см^3;

V_1 — объем раствора йода, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

m_0 — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета содержания серы на содержание ее в сухом материале.

5.5.2 Допускаемые отклонения между результатами параллельных определений указаны в таблице (3.6.2).

УДК 622.341.2 : 543.06 : 006.354 МКС 73.060 А39 ОКСТУ 0730

Ключевые слова: руды марганцевые, концентраты марганцевые, агломераты марганцевые, сера, испытание

Редактор *Т.С. Шеко*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. №021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.98. Подписано в печать 26.05.98. Усл. печ. л.1 ,86.
Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 224 экз. С476. Зак. 318.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru