МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.346.3-15:546.22.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

Методы определения серы

ГОСТ 11884.5—78

Tungsten concentrate.
Methods of determination of sulphur

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.80

Настоящий стандарт распространяется на вольфрамовые концентраты всех марок, предусмотренных ГОСТ 213, и устанавливает фототитриметрический и весовой методы определения серы при массовой доле ее от 0,05 до 4 %.

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 — по ГОСТ 11884.15.

1.4. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

2. ФОТОТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на прокаливании концентрата в токе кислорода при 1350 °С, поглощении образующегося сернистого газа водой и титровании сернистой кислоты раствором йода в присутствии индикатора крахмала.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Для проведения анализа применяют:

установку для определения массовой доли серы (черт. 1);

анализатор серы, состоящий из лабораторного полуавтоматического титратора типа ТЛФП—579/67М-1 или любого другого фотометрического титратора и блока автоматического титрования БАТ-15 или другого автоматического титратора со стеклянным барботером (черт. 2), поглотительного сосуда, представляющего собой стакан вместимостью 150 $см^3$ с базой 50 мм по ГОСТ 25336.

ротаметр РС-3А по ГОСТ 13045 на максимальный расход газа 30 $дм^3/ч$ или любой другой ротаметр подобного типа;

баллоны стальные бесшовные большой емкости для газов на $p \le 250$ $кг/см^2$ с кислородом по ГОСТ 5583;

лодочки фарфоровые ЛС2 № 2 по ГОСТ 9147 или любые фарфоровые лодочки подобного типа;

эксикатор по ГОСТ 25336;

U-образная трубка по ГОСТ 9931 или любая другая трубка подобного типа;

склянки для очистки кислорода по ГОСТ 25336;

тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;

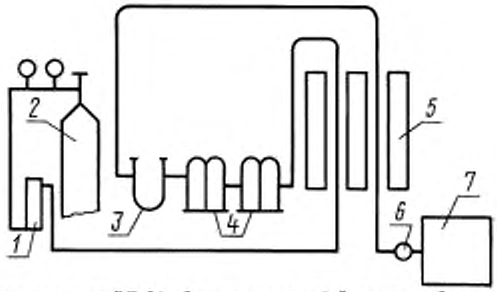
кварц по ГОСТ 9077 или кремниевую кислоту по ГОСТ 4214;

вату минеральную по ГОСТ 4640;

калий йодистый по ГОСТ 4232, раствор с массовой долей 15 %;

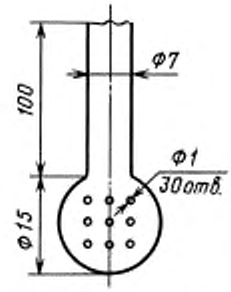
Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями



1 — ротаметр типа РС-3А; *2* — кислородный баллон, снабженный редуктором; *3* — *U*-образная трубка, заполненная хлористым кальцием, *4* — поглотительные склянки для очистки кислорода (одна заполненная аскаритом, другая — пустая); *5* — двухтрубчатая печь с селитовыми нагревателями; *6* — пылеуловитель, заполненный минеральной ватой; *7* — анализатор серы

Черт. 1



Черт. 2

кислоту соляную по ГОСТ 3118, разбавленную 1:1;

натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84;

кальций хлористый двухводный;

крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей 1 % свежеприготовленный;

поглотительный раствор, водный раствор крахмала с массовой долей 0,05 %;

калий двухромовокислый (бихромат) по ГОСТ 4220, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3, приготовленный следующим образом: 4,9032 г дважды перекристаллизованного и высушенного при 150 °С бихромата калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в небольшом количестве воды, доливают до метки водой и хорошо перемешивают;

натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по СТ СЭВ 223, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3 (примерно), приготовленный следующим образом: 25 г тиосульфата натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 150—200 см^3 воды, прибавляют 0,1 г углекислого натрия, доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

Раствор готовят за 10 суток до употребления.

Молярная концентрация эквивалента раствора тиосульфата натрия устанавливается по раствору бихромата калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3.

Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 наливают 25—30 см^3 воды, 15 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см^3 раствора йодистого калия, приливают 20 см^3 отмеренного бюреткой раствора бихромата калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3, закрывают колбу стеклом и оставляют в темном месте на 1—2 мин. Обмывают стенки колбы водой, доливают раствор водой до объема 100 см^3 и титруют приготовленным раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока цвет раствора не станет светло-желтым, затем приливают 3 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Молярную концентрацию эквивалента раствора тиосульфата натрия (M) вычисляют по формуле

$$M = \frac{M_1 \cdot V_1}{V},$$

где M_1 — молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия;

V_1 — объем раствора бихромата калия, взятый для титрования, см^3;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование бихромата калия, см^3;

йод по ГОСТ 4159, раствор А молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3, приготовленный следующим образом: приблизительно 30 г йодистого калия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, приливают 250 см^3 воды, добавляют 12,69 г йода. После полного растворения йода раствор доливают водой до метки.

Хранят раствор йода в склянке из темного стекла.

Титр раствора йода устанавливают по раствору тиосульфата натрия. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 50—60 см³ воды, приливают из бюретки 20 см³ раствора йода и, осторожно перемешивая, титруют приготовленным ранее раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока цвет раствора не станет светло-желтым, затем приливают 3 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Титр раствора йода (T) молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженный в граммах серы, вычисляют по формуле

$$T = \frac{N \cdot 16{,}03 \cdot V}{20 \cdot 1000},$$

где N — нормальность раствора тиосульфата натрия;

16,03 — грамм-эквивалент серы;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование йода, см³;

1000 — коэффициент пересчета граммов на миллиграммы.

Раствор йода молярной концентрации эквивалента 0,02 моль/дм³ (примерно), готовят в день употребления разбавлением в пять раз раствора А.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).**

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Фарфоровые лодочки прокаливают в муфельной печи при температуре (900±20) °С в течение 1 ч, а затем каждую лодочку прокаливают в токе кислорода при 1350—1400 °С в течение 3—5 мин.

Прокаленные лодочки хранят в эксикаторе.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. До проведения анализа в поглотительный сосуд наливают 120 см³ поглотительного раствора, помещают его в гнездо кюветы и опускают стержень магнитной мешалки.

Затем через трубку, пропущенную через магнитный клапан, приливают раствор йода до появления голубой окраски раствора и настраивают анализатор по прилагаемой к нему инструкции. Раствор используют для проведения анализа лишь в течение суток. Допускается применять силиконовые, фторопластовые и полиэтиленовые трубки с внутренним диаметром 2 мм. Участок трубки, пережимаемый клапаном, заменяют резиновой ниппельной трубкой размером 2 × 1,25 мм, длиной 15 мм, которая находится в комплекте прибора ТЛФП 579/67 М-1.

3.3. Перед проведением анализа проверяют правильность работы установки прокаливанием пробы вольфрамового концентрата с известным содержанием серы.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. Навеску концентрата массой 0,1—0,5 г в зависимости от содержания серы смешивают в фарфоровом тигле с 0,1—0,5 г (в соотношении 1:1) чистого кварца или аморфной кремниевой кислоты. Содержимое тигля количественно переносят в фарфоровую лодочку, которую помещают в трубку для сжигания, и пропускают ток кислорода со скоростью 0,45—0,50 дм³/мин. Образующийся сернистый газ поглощается поглотительным раствором.

По мере насыщения раствора сернистым газом стрелка гальванометра отклоняется к нулю.

После этого ставят ручку блока автоматического титрования БАТ-12ЛМ в положение «Вверх». Начинается автоматическая подача раствора йода в поглотительный сосуд до загорания лампочки «Конец титрования».

Подсчитывают объем раствора йода, израсходованный на титрование. Затем приступают к прокаливанию следующей навески.

Необходимо провести три контрольных опыта на определение содержания серы в реактивах.

По окончании работы промывают дистиллированной водой бюретку и трубку для подачи раствора йода в поглотительный сосуд.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где V — объем титрованного раствора йода, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

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

T — титр раствора йода, выраженный в граммах серы;

m — масса навески концентрата, г.

5.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля серы, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,03	0,05
» 0,25 » 0,50 »	0,04	0,06
» 0,50 » 1,00 »	0,06	0,08
» 1,0 » 2,0 »	0,1	0,2
» 2,0 » 4,0 »	0,2	0,3

(Измененная редакция, Изм. № 3).

6. ВЕСОВОЙ МЕТОД

Метод основан на переведении содержащейся в навеске серы в растворимый в воде сульфат щелочным спеканием с карбонатом натрия и окисью цинка, выделении ее в виде сульфата бария, прокаливании и взвешивании прокаленного остатка.

6.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Для проведения анализа применяют:

печь муфельную лабораторную с температурой нагрева до 1000 °С;

весы аналитические лабораторные по ГОСТ 24104;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1:1;

кислоту винную по ГОСТ 5817, раствор с массовой долей 20 %;

барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор с массовой долей 10 %;

водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3 %;

метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3;

цинка окись по ГОСТ 9428;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83;

смесь для спекания; готовят следующим способом: углекислый натрий (безводный) хорошо смешивают с окисью цинка в соотношении 3:2.

6.2. Проведение анализа

Навеску массой 0,25—0,5 г в зависимости от массовой доли серы тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 3—4 г смеси для спекания. После перемешивания навеску покрывают сверху небольшим количеством той же смеси. Затем тигель помещают в холодную муфельную печь, нагревают до температуры 700—750 °С.

Спекание производят при той же температуре 30—40 мин.

После охлаждения полученный спек переносят в стакан вместимостью 250—400 см³, добавляют 75—100 см³ горячей воды, смывают стенки тигля горячей водой и затем кипятят в течение 10—15 мин до полного разрушения спека.

При наличии розового или зеленого окрашивания пробы (указывает на присутствие солей марганца) к ней прибавляют несколько капель перекиси водорода для обесцвечивания и кипятят до разрушения избытка перекиси.

Пробу охлаждают, переводят в колбу вместимостью 200 см³. Фильтруют через сухой фильтр «синяя лента» в сухую колбу, первые порции фильтрата отбрасывают.

От фильтрата отбирают аликвотную часть раствора 100 см³.

Фильтрат осторожно нейтрализуют под часовым стеклом соляной кислотой (1:1) в присутствии метилового оранжевого до перехода окраски раствора из желтой в красную, затем добавляют в избыток 2 см³ соляной кислоты. Раствор кипятят до полного удаления углекислого газа.

Для связывания вольфрамовой кислоты в комплексе прибавляют 10—15 см³ винной кислоты и для осаждения сульфата бария 15 см³ горячего хлористого бария. Раствор с осадком кипятят до полной коагуляции, дают постоять в теплом месте. Для лучшей коагуляции осадка раствор можно оставить на ночь.

Осадок сульфата бария переносят на плотный фильтр «синяя лента» и промывают горячей водой (9—10 раз) до отрицательной реакции на хлорид-ион с азотнокислым серебром.

Фильтр с осадком сульфата бария переносят в тигель, подсушивают, озоляют в муфельной печи при доступе воздуха и прокаливают в течение 20—30 мин при температуре 700—750 °С. Осадок охлаждают и взвешивают. Наряду с пробами проводят контрольный опыт, по результатам которого можно судить о заражении проб серой, содержащейся в реактивах, воде, воздухе.

6.3. Обработка результатов

6.3.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 0{,}1373 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка сульфата бария в анализируемой пробе, г;

m_0 — масса осадка контрольного опыта, г;

m — масса навески, г;

0,1373 — коэффициент пересчета сульфата бария на серу.

6.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля серы, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,06	0,08
» 1,0 » 2,0 »	0,1	0,3
» 2,0 » 4,0 »	0,2	0,5

Разд. 6. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Ф.М. Мумджи, З.С. Септар, И.В. Мартынова, С.А. Балахнина

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.10.78 № 2769**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 11888—66**

4. **Стандарт полностью унифицирован с УСТ 1889—77**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83—79	6.1	ГОСТ 5583—78	2.1
ГОСТ 84—76	2.1	ГОСТ 5817—77	6.1
ГОСТ 213—83	Вводная часть	ГОСТ 9077—82	2.1
ГОСТ 1277—75	6.1	ГОСТ 9147—80	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1; 6.1	ГОСТ 9428—73	6.1
ГОСТ 3773—72	6.1	ГОСТ 9931—85	2.1
ГОСТ 4108—72	6.1	ГОСТ 10163—76	2.1
ГОСТ 4109—79	6.1	ГОСТ 10929—76	6.1
ГОСТ 4159—79	2.1	ГОСТ 11884.15—82	1.2; 1.3
ГОСТ 4214—78	2.1	ГОСТ 13045—81	2.1
ГОСТ 4220—75	2.1	ГОСТ 24104—88	6.1
ГОСТ 4232—74	2.1	ГОСТ 25336—82	2.1
ГОСТ 4640—93	2.1	ГОСТ 27329—87	1.1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (июль 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в декабре 1983 г., мае 1987 г., декабре 1989 г. (ИУС 3—84, 8—87, 4—90)**

Редактор *Р.С. Федарова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 27.07.99. Подписано в печать 26.08.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70. Тираж 118 экз. С 3559. Зак. 700.

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