УДК 622.341.2:546.72.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения содержания железа (общего)

Manganese ores and concentrates.
Methods for the determination of total iron

ГОСТ 22772.4—77

Взамен ГОСТ 12104—66

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 11 ноября 1977 г. № 2625 срок действия установлен

с 01.01.1979 г.
до 01.01.1984 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды и концентраты и устанавливает объемный бихроматный (при массовой доле общего железа от 1 до 25%) и фотометрический (при массовой доле общего железа от 0,2 до 2%) методы определения массовой доли общего железа.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0—77.

2. ОБЪЕМНЫЙ БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА

Метод основан на восстановлении трехвалентного железа раствором хлористого олова в слабосолянокислой среде (1,7—2 н) до двухвалентного с последующим титрованием последнего раствором двухромовокислого калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната натрия.

Медь и мышьяк в количествах, содержащихся в марганцевых рудах и концентратах, определению железа не мешают.

Влияние ванадия устраняется при восстановлении железа в слабосолянокислой среде.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

калий пиросернокислый;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67 и разбавленную 1:2; 1:4 и 1:50;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77 и разбавленную 1:1;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552—58;

смесь кислот, приготовленную следующим образом: к 750 мл воды осторожно приливают 250 мл серной кислоты, охлаждают и затем приливают 50 мл ортофосфорной кислоты плотностью 1,70 г/см^3;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76;

олово двухлористое по ГОСТ 36—68, раствор концентрации 100 г/л, приготовленный следующим образом: 10 г хлористого олова растворяют при нагревании в 50 мл соляной кислоты и доливают водой до объема 100 мл;

аммиак водный по ГОСТ 3760—64 и разбавленный 2:100;

ртуть хлорную (сулему), раствор концентрации 50 г/л;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор концентрации 30 г/л;

калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75;

титрованные растворы двухромовокислого калия, приготовленные следующим образом: 1,7558 г (для раствора А) и 3,5116 г (для раствора Б) перекристаллизованного и высушенного при 180—200°С двухромовокислого калия растворяют в 100 мл воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора А соответствует 0,002 г железа. 1 мл раствора Б соответствует 0,004 г железа;

натрий дифениламиносульфонат (индикатор), раствор концентрации 0,8 г/л;

кислоту фтористоводородную (плавиковую) по ГОСТ 10484—73.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески марганцевой руды или концентрата в зависимости от массовой доли железа указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля железа (общего), %	Масса навески руды или концентрата, г
От 1,0 до 2,0	2
Св. 2,0 » 5,0	1
» 5,0	0,5

2.2.2. Навеску марганцевой руды или концентрата помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, смачивают водой, при-

бавляют 0,5 г фтористого натрия, (для труднорастворимых марганцевых руд и концентратов), приливают 15 мл соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают, не допуская кипения, до полного растворения навески, периодически перемешивая.

2.2.3. Раствор доливают водой до объема 100 мл, нагревают до 80—90°С, приливают раствор хлористого олова до обесцвечивания и 0,5 мл в избыток, по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия до устойчивой светло-желтой окраски и затем снова по каплям раствор хлористого олова (выжидают несколько секунд перед добавлением следующей капли) до исчезновения желтой окраски и 1—2 капли в избыток. Обмывают стенки колбы водой, приливают 5 мл раствора хлорной ртути, перемешивают и оставляют на 2—3 мин до образования небольшого белого осадка хлористой ртути.

Если осадок не образуется или его образуется слишком много и он окрашен в темный цвет металлической ртутью, анализ следует повторить.

Раствор охлаждают, приливают 25 мл смеси кислот, 2 мл индикатора дефениламинсульфоната натрия, перемешивают и сразу же титруют раствором двухромовокислого калия до перехода зеленой окраски раствора в фиолетово-синюю.

Раствор титруют раствором А при массовой доле общего железа в руде или концентрате до 10% и раствором Б при массовой доле общего железа в руде или концентрате свыше 10%.

2.2.4. Если навеска руды или концентрата полностью не растворяется в соляной кислоте в присутствии фтористого натрия, к раствору приливают 30—40 мл горячей разбавленной 1:50 соляной кислоты и отфильтровывают нерастворимый осадок на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз разбавленной 1:50 соляной кислотой и столько же раз горячей водой. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 250 мл и сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 600—650°С до полного выгорания углеродистых частиц фильтра.

Остаток в тигле смачивают водой, добавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, приливают 5—6 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серной кислоты. К остатку прибавляют 2 г пиросернокислого калия и сплавляют при 600—700°С до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 100 мл и приливают 25—30 мл разбавленной 1:4 соляной кислоты. Тигель с крышкой удаляют из стакана и обмывают водой над стаканом. К раствору при перемешивании добавляют 1—2 капли перекиси водорода, воду до объема 50 мл, приливают аммиак до появления запаха, нагревают раствор до кипения и дают отстояться в теплом месте в

течение 10 мин. Осадок отфильтровывают на быстрофильтрующий фильтр и промывают 4—5 раз горячим разбавленным 2:100 раствором аммиака. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 10 мл разбавленной 1:2 соляной кислоты, приливаемой небольшими порциями. Фильтр промывают 4—5 раз горячей разбавленной 1:50 соляной кислотой, затем столько же раз горячей водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору. Далее анализ продолжают, как указано в п. 2.2.3.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю общего железа (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где T — титр раствора двухромовокислого калия, выраженный в граммах железа на миллилитр раствора;

V — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, мл;

m — масса навески руды или концентрата, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли железа на его массовую долю в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0—77).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Метод основан на образовании желтого комплексного соединения железа (II и III-валентного) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде (pH 8—12) и фотометрировании окрашенного раствора. Ванадий, медь и мышьяк в количествах, содержащихся в марганцевых рудах и концентратах, определению железа не мешают.

Влияние марганца устраняют применением солянокислого гидроксиламина.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

калий пиросернокислый;

аммиак водный по ГОСТ 3760—64 и разбавленный 1:1 и 2:100;

гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65, раствор концентрации 100 г/л;

кислоту сульфосалициловую по ГОСТ 4478—68; раствор концентрации 100 г/л;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—67, разбавленную 1:3;

стандартные растворы железа:

раствор А, приготовленный следующим образом: 0,1000 г металлического железа (карбонильного) не ниже 99,95% растворяют в 50 мл азотной кислоты, разбавленной 1:3. Раствор нагревают до удаления окислов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. 1 мл стандартного раствора А содержит 0,1 мг железа;

раствор Б, приготовленный следующим образом: 10 мл раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора Б содержит 0,01 мг железа.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску марганцовой руды или концентрата массой 0,2 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 мл, смачивают водой и растворяют в 5 мл соляной кислоты в присутствии 0,5 г фтористого натрия (или без него) при умеренном нагревании.

Если навеска в соляной кислоте полностью не растворяется даже в присутствии фтористого натрия, разложение проводят, как указано в п. 2.2.4.

По окончании растворения раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл (при массовой доле железа менее 1%) или 200 мл (при массовой доле железа от 1 до 2%), доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора объемом 5 мл переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, приливают 10 мл раствора солянокислого гидроксиламина, 30 мл раствора сульфосалициловой кислоты, разбавленного 1:1 раствора аммиака до появления желтой окраски и 5 мл в избыток Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью пропускания 430—480 нм или на спектрофотометре при длине волны 430 нм в кювете с толщиной колориметрируемого слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

По величине оптической плотности анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта устанавливают содержание железа по градуировочному графику.

3.2.2. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 100 мл отмеривают из бюретки 2; 4; 6; 8; 10; 12 и 14 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12 и 0,14 мг железа. В каждую колбу приливают по 10 мл раствора солянокислого гидроксиламина, перемешивают и далее проводят анализ, как указано в п. 3.2.1.

В раствор контрольного опыта для построения градуировочного графика стандартный раствор Б не приливают.

По полученным средним значениям оптической плотности за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и известным содержаниям железа строят градуировочный график.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю (общего) железа (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса железа, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески марганцевой руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли железа (общего) на его массовую долю в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0—77).

3.3.2. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля железа (общего), %	Допускаемое расхождение, %
От 0,2 до 0,4	0,03
Св. 0,4 » 1,0	0,06
» 1,0 » 2,0	0,08
» 2,0 » 4,0	0,10
» 4,0 » 10,0	0,20
» 10,0 » 25,0	0,30

ИЗМЕНЕНИЯ, ВНЕСЕННЫЕ В ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ СССР

А. ГОРНОЕ ДЕЛО. ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Группа А39

Изменение № 1 ГОСТ 22772.4—77 Руды марганцевые и концентраты. Методы определения содержания железа (общего)

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.04.83 № 1910 срок введения установлен

с 01.07.84

Под обозначением стандарта на обложке и первой странице указать обозначение: (СТ СЭВ 3598—82).

Наименование стандарта. Заменить слова: «и концентраты» на «концентраты и агломераты», «and concentrates» на «concentrates and agglomerates».

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает титриметрический бихроматный (при массовой доле общего железа от 1 до 25 %) и фотометрический (при массовой доле общего железа от 0,2 до 2 %) методы определения массовой доли общего железа.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 3598—82».

По всему тексту стандарта заменить единицы измерения: мл на $см^3$, л на $дм^3$.

Раздел 2. Наименование. Заменить слово: «Объемный» на «Титриметрический».

Пункт 2.1.1. Заменить ссылки: ГОСТ 3118—67 на ГОСТ 3118—77, ГОСТ 6552—58 на ГОСТ 6552—80, ГОСТ 36—68 на ГОСТ 36—78, ГОСТ 3760—64 на ГОСТ 3760—79, ГОСТ 10484—73 на ГОСТ 10484—78; после слов «калий пиросернокислый» дополнить словами: «по ГОСТ 7172—76»; после слов «по ГОСТ 4463—76» дополнить словами: «или аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75»; восьмой абзац изложить в новой редакции: «смесь кислот, приготовленную следующим образом: к 500 $см^3$ воды, тщательно перемешивая, приливают 150 $см^3$ серной кислоты и 150 $см^3$ ортофосфорной кислоты, охлаждают, разбавляют до 1 $дм^3$ водой и перемешивают»;

(Продолжение см. стр. 42)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.4—77)

двенадцатый абзац изложить в новой редакции: «ртуть хлорную (сулему), раствор концентрации 20 г/дм³ или окись ртути желтую по ГОСТ 5230—74, суспензию, приготовленную следующим образом: 5,6 г окиси ртути соединяют с 100 см³ воды».

Пункты 2.2.1, 2.2.2, 2.3.1, 3.2.1, 3.3.1. По всему тексту заменить слова: «или концентрата» на «концентрата или агломерата».

Пункт 2.2.2 после слов «0,5 г фтористого натрия» дополнить словами: «или фтористого аммония».

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.2.5, 2.3.2: «2.2.5. Для внесения поправки на массу железа в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

2.3.2. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в табл. 2 (п. 3.3.2)».

Пункт 3.1.1 после слов «калий пиросернокислый» дополнить словами: «по ГОСТ 7172—76»; после слов «натрий фтористый по ГОСТ 4463—76» дополнить словами: «или аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75»; после слов «по ГОСТ 3118—67» дополнить словами: «и растворы 1:4 и 1:50»;

заменить ссылки: ГОСТ 3118—67 на ГОСТ 3118—77, ГОСТ 3760—64 на ГОСТ 3760—79, ГОСТ 4478—68 на ГОСТ 4478—78, ГОСТ 5456—65 на ГОСТ 5456—79, ГОСТ 4461—67 на ГОСТ 4461—77.

Пункт 3.1.1 дополнить абзацами (после десятого): «кислоту серную по ГОСТ 4204—77, раствор 1:1;

кислоту фтористоводородную (плавиковую) по ГОСТ 10484—78;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10928—75».

Пункт 3.2.1. Первый и второй абзацы после слов «фтористого натрия» дополнить словами: «или фтористого аммония».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.2.1*а*: «3.2.1а. Для внесения поправки на массу железа в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт».

Пункт 3.3.1. Экспликации к формуле. Для m заменить единицу измерения: г на мг.

(ИУС № 8 1983 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 22772.4—77 Руды марганцевые, концентраты и алгомераты. Методы определения содержания железа (общего)

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.05.88 № 1491

Дата введения 01.01.89

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0730.

Пункт 2.1.1. Девятый абзац. Исключить слово: «пергидроль»;

двенадцатый, четырнадцатый абзацы изложить в новой редакции: «ртуть хлорную (сулему) раствор концентрации 20 г/дм^3 или окись ртути (желтую по ГОСТ 5230—74 или красную), суспензию 20 г/дм^3;

калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75. Реактив квалификации х. ч. или ч, д. а. перекристаллизовывают следующим образом:

100 г двухромовокислого калия растворяют в 100 см^3 воды, нагревая до кипения. Энергично перемешивая, раствор выливают тонкой струйкой в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают чашку с раствором холодной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой пластинкой, сушат 2—3 ч при температуре 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при температуре 180—200 °С в течение 10—12 ч. Реактив квалификации ч. д. а. перекристаллизовывают 2 раза»;

шестнадцатый абзац. Заменить слово: «дифениламиносульфат» на «дифениламинсульфонат»;

семнадцатый абзац. Исключить слово: «плавиковую».

Пункт 2.1.1 дополнить абзацами (после второго): «печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 700 °С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75».

Пункты 2.2.1, 2.2.2, 2.3.1, 3.2.1, 3.3.1. Заменить слова: «марганцевой руды или концентрата», «руды или концентрата» на «пробы».

Пункт 2.2.2. Заменить слова: «(для труднорастворимых марганцевых руд и концентратов)» на «(для труднорастворимых материалов)».

Пункты 2.3.1, 3.3.1. Заменить обозначение: X на X_{Fe} .

(Продолжение см. с. 60)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.4—77)

Пункт 2.3.2. Исключить слово: «параллельных».

Пункт 3.1.1 дополнить абзацами (после третьего): «печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 700 °С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

двенадцатый абзац. Исключить слово: «(плавиковую)»;

тринадцатый абзац. Исключить слово: «(пергидроль)»; заменить ссылку: ГОСТ 10928—75 на ГОСТ 10929—76.

Пункт 3.2.1. Заменить слова: «аликвотная часть» на «аликвота».

Пункт 3.3.2. Исключить слово: «параллельных»;

таблицу 2 изложить в новой редакции:

Таблица 2

Массовая доля железа (общего), %	Допускаемое расхождение, %
От 0,2 до 0,5	0,03
Св. 0,5 до 1,0	0,06
» 1,0 » 2,0	0,08
» 2,0 » 5	0,10
» 5 » 10	0,20
» 10 » 25	0,3

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 8 1988 г.)