МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (В И М С)



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 1-Х

СЕРА

МОСКВА - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы
Инструкция № I - X

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья (В И М С)

Москва, 1965

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № I – X рассмотрена и рекомендована Научным Советом по аналитическим методам к применению для анализа рядовых проб.

(Протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель НСАМ	В.Г.Сочеванов
Председатель секции химико-аналитических методов	К.С.Пахомова
Ученый секретарь	Р.С.Фридман

Инструкция № I – X рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета № 229 от I8.У.64 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УII-65 г.

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ[x/]

Сущность метода

Метод заключается в прокаливании навески исходного материала в токе углекислоты при температуре I300°С (I). При этом проходят следующие реакции:

$$FeS_2 \longrightarrow FeS + S$$

$$S + 2CO_2 = 2CO + SO_2$$

$$FeS + 3CO_2 = FeO + SO_2 + 3CO$$

$$2BaSO_4 = 2BaO + 2SO_2 + O_2 .$$

Образовавшаяся двуокись серы выносится током углекислого газа в сосуд для титрования, в котором поглощается водой. Полученный раствор сернистой кислоты оттитровывают раствором йода в присутствии крахмала в качестве индикатора. Сожжение серы в атмосфере углекислоты происходит стехиометрически, что позволяет пользоваться теоретическим титром раствора йода независимо от состава анализируемого материала.

Метод пригоден для анализа железных, марганцевых, титано-магнетитовых и др. руд, а также шлаков, известняков, доломитов, бокситов, но не пригоден для анализа металлов и веществ, содержащих большие количества свободного углерода.

Метод применим для определения общей серы при содержании ее 0,00I – 3,5% из навесок I,0–0,I г.

Метод по точности не уступает весовому определению серы, но значительно более производителен. Продолжительность одного определения составляет I5–20 мин.

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, I964г.

Допустимые расхождения (2)

Содержание серы, абс.%	Допустимые расхождения, отн.%
I,0 - I0,0	I0 - 4
0,05 - I,0	20 - I0
0,0I - 0,05	50 - 20
0,00I- 0,0I	I00 - 50[x/]

Реактивы и материалы

I. 0,005 н.раствор двухромовокислого калия.Растворяют 0,245I г дважды перекристаллизованной и высушенной при I50°С соли в I л дистиллированной воды.

2. 0,005 н. раствор йода. В бюксе с притертой крышкой отвешивают 0,68 г кристаллического возогнанного йода, I0 г йодистого калия и растворяют в I5 мл дистиллированной воды (в этом же бюксе). Раствор переводят в мерную колбу емкостью I л с хорошо пришлифованной пробкой, доливают водой до метки, перемешивают и хранят в темноте.

Титр приготовленного раствора йода устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия следующим образом: в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, приливают из бюретки точно отмеренные 20 мл раствора йода, перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-желтого окрашивания. Затем приливают 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Титр раствора йода вычисляют по формуле:

$$T_{J_2/Na_2S_2O_3} = \frac{T \cdot A \cdot I26{,}92}{B \cdot 248{,}I94},$$

где: Т – титр раствора тиосульфата, выраженный в граммах;
А – количество мл раствора тиосульфата, пошедшее на титрование йода;
В – количество мл раствора йода, взятое для титрования.
I г/эквивалент йода – I26,92
I г/эквивалент тиосульфата – 248,I94.

x/ На основании опыта химико-аналитической лаборатории ВИМСа.

3. 0,005 н. раствор серноватистокислого натрия (тиосульфата) (3). I,25г х.ч. тиосульфата ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) растворяют в I л свежепрокипяченной дистиллированной воды и прибавляют I мл хлороформа для придания раствору большей устойчивости. Колбу плотно закрывают, хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение I0-I2 дней. Раствор рекомендуется хранить в бутылке из темного стекла, непосредственно соединенной с бюреткой. Раствор должен быть изолирован от углекислоты воздуха при помощи трубок с натронной известью. Титр раствора тиосульфата устанавливают по раствору двухромовокислого калия: в коническую колбу вливают I0 мл серной кислоты I:20, I0 мл. 4% - ного раствора йодистого калия и точно отмеренные пипеткой 25 мл 0,005 н. раствора двухромовокислого калия. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и дают постоять 3-5 мин.в темноте. Затем раствор разбавляют дистиллированной водой до I00 мл и выделившийся свободный йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода темно-бурой окраски в светло-желтую, после чего приливают 3 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Титр раствора серноватистокислого натрия вычисляют по формуле:

$$T_{Na_2S_2O_3} = \frac{248,194 \cdot 0,2451 \cdot a}{49,037 \cdot 1000 \cdot в},$$

где: а - количество мл раствора двухромовокислого калия;
в - количество мл раствора серноватистокислого натрия, пошедшее на титрование йода, выделившегося из йодистого калия;

49,037 - I г/эквивалент бихромата калия.

Титр раствора серноватистокислого натрия проверяют один раз в неделю.

4. Крахмал, 0,5%-ный раствор,свежеприготовленный.0,5 г крахмала размешивают в 5 мл холодной воды. Полученную эмульсию медленно вливают при помешивании в I00 мл кипящей воды и кипятят в течение 2-3 мин.

Аппаратура

I. Электрическая трубчатая печь с силитовыми стержнями; температура нагрева до I300°С.

2. Фарфоровая трубка для прокаливания длиной 70-75 мм, внутренним диаметром I8-20 мм. Перед употреблением фарфоровую трубку очищают от загрязнения и осторожно прокаливают в печи при I000-II00°С.

3. Фарфоровые лодочки № I (длина 70 мм, ширина 9 мм, высота 7-8 мм) или № 2 (длина 95 мм, ширина I2 мм, высота I0мм).

Перед употреблением лодочки прокаливают в муфельной печи при температуре около II00°С.

4. Крючок из жаростойкой проволоки диаметром 2-2,5 мм и длиной около 400 мм для вдвигания лодочек в трубку печи.

5. Баллон с углекислотой или прибор для получения углекислоты.

6. Система очистки углекислоты:

а) склянка Тищенко с 5%-ным раствором сернокислой меди;

б) склянка Тищенко с 5%-ным раствором марганцевокислого калия;

в) колонка с прокаленным хлористым кальцием.

Все части установки соединяют при помощи резиновых трубок плотно встык, чтобы двуокись серы не приходила в соприкосновение с резиной. Перед сборкой установки резиновые трубки и пробки тщательно промывают раствором аммиака, затем горячей водой и сушат в сушильном шкафу при температуре I00°С.

Подготовка к анализу

Нагревают печь (рис.I,I) до I300°С. Для проверки герметичности установки закрывают кран Б (при открытом кране А) и пускают ток углекислоты. Если спустя некоторое время прохождение пузырьков углекислоты через склянку Тищенко прекратится, это значит, что установка герметична. Затем устанавливают соотношение между титрованными растворами йода и тиосульфата. Для этого пропускают ток углекислоты через всю установку в течение нескольких минут, и, не прекращая тока CO_2, наполняют поглотительный сосуд (рис.I,6) на две трети дистил-

лированной водой, точно отмеривают из бюретки 10 мл раствора йода, добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата до бледно-голубой окраски. Это титрование повторяют 2-3 раза. Среднее значение является коэффициентом для перехода от тиосульфата к йоду. Соотношение между растворами йода и тиосульфата проверяют каждый день. По окончании подготовительных операций приступают к выполнению анализа.

Ход анализа

Навеску руды помещают в прокаленную лодочку. Величина навески зависит от содержания серы:

при 0,001 - 0,01 - 0,1% S	- 1,0 г
при 0,1 - 1,5 % S	- 0,25 г
при 1,5 - 3,5 % S	- 0,1 г

Наполняют поглотительный сосуд на две трети объема дистиллированной водой, приливают точно отмеренный раствор йода, объем которого зависит от содержания серы:

при 0,001 - 0,01% S	- 10-15 мл
при 0,1 - 1,5 % S	- 10 - 50 мл
при 1,5 - 3,5 % S	- 20 - 50 мл

Добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и перемешивают током углекислоты.

Лодочку с навеской руды вводят в фарфоровую трубку (со стороны подачи углекислого газа) при помощи крючка из жаростойкой проволоки, быстро вдвигают лодочку с навеской в наиболее разогретый участок трубки, тотчас же закрывают трубку пробкой и пускают умеренный ток углекислого газа[x/] (при слишком быстром токе могут быть потери серы вследствие неполного поглощения сернистого газа). Прокаливание продолжают 10-15мин., следя за тем, чтобы раствор в поглотительном сосуде все время оставался окрашенным в синий цвет. Через 10-15 минут титруют раствор в поглотительном сосуде раствором тиосульфата до устойчивой в течение 1 мин.бледно-голубой окраски раствора.

x/ Скорость пропускания углекислого газа 90-100 пузырьков в минуту.

№ I - У

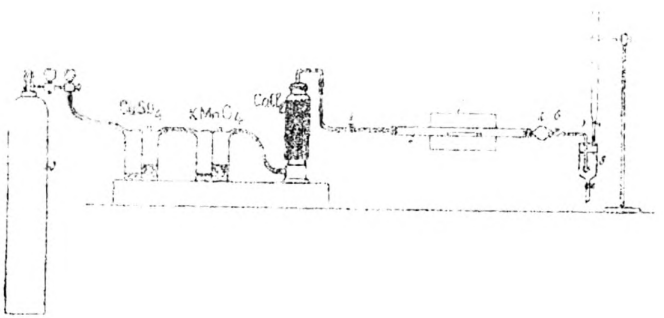


Схема установки для определения серы прокаливанием в токе углекислого газа

1 - Печь

2 - Трубка для прокаливания

3 - Баллон с CO_2

4 - Хлоркальциевая трубка, пустая

5 - Стеклянная трубка диам. 3-5 мм, вертикальное колено которой оканчивается краном с мелкими отверстиями.

6 - Сосуд для улавливания SO_2
А и Б - краны.

Если раствор окажется случайно перетитрованным, то прибавляют еще несколько мл раствора йода и обратно оттитровывают его избыток тиосульфатом.

Окончив титрование, извлекают из печи лодочку, стараясь при этом не загрязнить фарфоровую трубку остатком навески.

Затем в поглотительный сосуд, промытый водой, наливают новую порцию воды, крахмала и раствора йода.

В фарфоровую трубку вводят следующую лодочку с новой навеской и выполняют определение, как описано выше.

Вычисление результатов анализа

Содержание серы рассчитывают по формуле:

$$\% S = \frac{(a - Kв) \cdot T_{I_2/S}}{H} \cdot 100,$$

где: а – объем раствора йода, взятый для титрования, мл;

в – объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование избытка йода, не вошедшего в реакцию, мл;

К – коэффициент соотношения растворов йода и тиосульфата; (а-Кв) – объем раствора йода, израсходованного на титрование SO_2;

Н – навеска;

$T_{I_2/S} = T_{I_2/Na_2S_2O_3} \cdot 0,1268$ – титр йода по сере;

0,1268 – фактор для пересчета веса йода на эквивалентный ему вес серы.

Литература

I. Ляликов Ю.С., Сакунов В.И., Ткаченко Н.С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.

2. Инструкции по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1950г.

3. Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Том П. М., изд. АН СССР, 1955.

Подписано к печати 26/IX-65г.
Заказ 177 Уч.изд.л. 0,4 Л103642 Тираж 800
Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлениям и управлениям геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

К Л А С С И Ф И К А Ц И Я

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов.	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков.	0,33
П	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
Ш	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов.	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I - 2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к кларковым содержаниях.	Ошибка определения не должна превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют, - по договоренности с заказчиком.	2
УП	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др. поисковых геологических работах.	При определении содержания элемента допускаются отклонения на 0,5-I порядок.	
УШ	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru