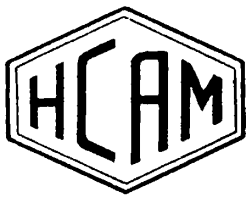
МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР

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



Научный совет по аналитическим методам

Химико-аналитические методы

Инструкция № 3-Х

СЕРА

М О С К В А - 1965 г.

gost.e-ecolog.ru

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от 18 мая 1964 г. инструкция № 3 - Х 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 № 3 - Х рассмотрена в соответствии с приказом Государственного геологического комитета СССР № 229 от 18 мая 1964 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/УШ-65г.

ВЕСОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ[x/]

Сущность метода

Метод заключается в переведении всей содержащейся в исследуемом материале серы (сульфатной, сульфидной, пиритной, элементарной и серы органических соединений) в растворимый сульфат щелочным сплавлением, в выделении ее в виде сульфата бария и взвешивании прокаленного осадка (I, 3, 4).

Осаждение сульфата бария следует производить из горячих, сильно разбавленных растворов, содержащих избыток соляной кислоты (0,5-I,0 мл HCI d I,19[xx/] на каждые I00 мл раствора). При такой кислотности и в присутствии избытка хлористого бария растворимость сульфата бария минимальна и загрязнение его щелочными металлами незначительно.

В остатке от щелочного сплавления находятся в виде карбонатов или в виде гидроокисей стронций, свинец и большие количества кальция, а также железо. Эти элементы, присутствуя в растворе, могут соосаждаться с сульфатом бария.

В щелочную вытяжку, помимо щелочных элементов, переходят и мешают определению: марганец, хром (УI), фтор, вольфрам, кремнекислота и олово.

Ошибка, вызываемая соосаждением щелочных металлов, сводится к минимуму, если раствор хлористого бария приливать быстро, в один прием, и осаждение проводить из разбавленных растворов, увеличивая продолжительность отстаивания осадка.

При осаждении сульфат-иона в присутствии хроматов осадок сульфата бария загрязняется хроматом бария. Трехвалетный хром также создает значительные затруднения, так как он не только

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВИМСа, 1964г.

xx/ d - относительная плотность.

соосаждается, но и препятствует полному осаждению сульфат-иона, образуя комплексные сульфатные ионы. Перед осаждением сульфата бария шестивалентный хром восстанавливают формалином, а трехвалентный связывают в ацетатный комплекс.

При определении сульфат-иона в присутствии фтора к кислому раствору добавляют борную кислоту для связывания фтора и этим предотвращают осаждение труднорастворимого фторида бария.

Вольфрам в кислом растворе легко гидролизуется и может быть захвачен осадком сульфата бария. Для удержания вольфрама в растворе прибавляют лимонную кислоту.

Кремнекислота при высоком содержании ее в исследуемом материале может выделяться в осадок при подкислении щелочной вытяжки. В таком случае ее предварительно отделяют упариванием раствора досуха.

Олово, подобно вольфраму, легко гидролизуется из кислых растворов. В присутствии олова материал разлагают не щелочным сплавлением, а обработкой кислотами (I).

Для окисления серы и переведения ее в растворимый сульфат применяются различные способы щелочного разложения материала.

Универсальным методом переведения в раствор серы как сульфидной, так и сульфатной является сплавление навески с содой и перекисью натрия в железных тиглях. Сода добавляется для того, чтобы предотвратить слишком бурное окисление сульфидной серы, что может привести к ее потерям, и для связывания щелочноземельных металлов в карбонаты при выщелачивании плава. Метод сплавления с перекисью натрия и содой мало пригоден для определения серы в материалах с высоким содержанием свинца, так как часть его переходит в щелочную вытяжку и затем осаждается в виде сульфата свинца.

Другой метод разложения состоит в спекании навески с содой и окисью цинка. Этот метод рекомендуется для анализа сульфидных руд, а также проб с высоким содержанием свинца и кремневой кислоты. Преимущество метода заключается в том, что водная вытяжка спека содержит очень мало посторонних солей. Кремневая кислота почти полностью остается в остатке от выщелачивания в

виде силиката цинка, а свинец - в виде карбоната. Такой способ разложения рекомендуется применять также в присутствии сурьмы, висмута и других легко гидролизующихся элементов.

При определении серы необходимо принимать меры предосторожности, чтобы анализируемая проба не загрязнялась серой из атмосферы. Кроме того, реактивы часто бывают загрязнены соединениями серы, поэтому всегда нужно ставить глухой опыт и вычитать результаты его из результатов определения серы.

Предлагаемый метод определения серы применим к анализу руд и горных пород с содержанием серы от 0,I% и выше.

Допустимые расхождения (2)

Содержание серы, %	Допустимые расхождения, отн.%
Выше 20	I
I0 - 20	4 - I,5
I - I0	I0 - 4
0,05 - I	20 - I0

Реактивы и материалы

I. Кислота борная.

2. Кислота соляная, d I,I9.

3. Кислота лимонная.

4. Кислота уксусная.

5. Барий уксуснокислый, I%-ный раствор.

6. Барий хлористый, I0%-ный раствор.

7. Натрий углекислый, безводный. Свободный от серы углекислый натрий может быть получен прокаливанием бикарбоната натрия марки "х.ч." в платиновых или глазурованных фарфоровых чашках в муфеле при 600-700°С.

8. Серебро азотнокислое, 5%-ный раствор.

9. Перекись натрия. При долгом хранении в банках из луженой жести не исключена возможность загрязнения перекиси натрия (особенно во влажном состоянии) оловом. Поэтому перекись натрия следует пересыпать из вновь открытой жестяной банки в стеклянную банку с крышкой.

10. Спирт этиловый, 95%-ный. Спирт может быть заменен 3%-ным раствором перекиси водорода.

11. Формалин.

12. Смесь окиси цинка и соды. 4 весовые части окиси цинка смешивают с 1 весовой частью безводной соды и растирают.

Так как продажная окись цинка недостаточно чиста для определения небольших содержаний серы, ее готовят из хлористого цинка. Для этого приготовляют два раствора:

а) 200 г хлористого цинка, ч., растворяют в 500 мл воды и отфильтровывают нерастворившийся остаток;

б) 117 г едкого натра растворяют в 300 мл воды и отфильтровывают нерастворившийся остаток.

Затем приливают при перемешивании раствор хлористого цинка к раствору щелочи. Если после сливания растворов среда остается щелочной, то добавляют по каплям соляную кислоту до нейтральной реакции. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера и осадок гидроокиси цинка промывают декантацией горячей водой до нейтральной реакции промывных вод. Осадок отсасывают под давлением и сушат в сушильном шкафу 6-8 часов при температуре 200-250°С (остаток не должен приставать к стеклянной палочке), затем растирают в ступке. Тигель с осадком помещают в холодный муфель, нагревают до температуры не выше 700°С и прокаливают в течение 3-4 часов. Полученная окись цинка практически не содержит серы.

15. Метиловый оранжевый, 0-1 %-ный водный раствор.

Ход анализа

А. Разложение материала

Сплавление с перекисью натрия и содой. В железный тигель помещают 0,5-1 г безводного карбоната натрия и навеску анализируемого материала 0,2-0,5 г (в зависимости от содержания серы), тщательно перемешивают сухой стеклянной палочкой или железной проволокой, добавляют 4-7 г перекиси натрия и снова перемешивают. Смесь покрывают 1-2 г перекиси натрия, тигель закрывают крышкой, вставляют в отверстие наклонно положенной асбестовой пластинки (для защиты пробы от продуктов сгорания газа, содержащих обычно сернистый ангидрид) и нагревают на очень небольшом

пламени горелки 2-3 мин. Нагревание постепенно усиливают и продолжают до образования жидкого плава темно-красного цвета. Перед окончанием сплавления плав перемешивают осторожным вращением тигля, чтобы убедиться в полном разложении пробы.

Сплавление можно производить и в муфельной печи, причем тигель ставят в холодный муфель, нагревают некоторое время при открытой дверце до удаления влаги из реактивов, а затем закрывают печь, постепенно поднимают температуру до 550-600°С и выдерживают до полного разложения пробы.

По охлаждении до 60-70°С тигель опускают в стакан емкостью 400 мл, в который налито 50-70 мл холодной воды, и накрывают стакан часовым стеклом. По окончании выщелачивания плава вынимают тигель щипцами и тщательно обмывают горячей водой. Если раствор над осадком окрашен перешедшими в раствор высшими окислами марганца в бурый или фиолетовый цвет, то для обесцвечивания прибавляют при перемешивании 2-3 мл этилового спирта или по каплям перекись водорода. Добавляют 10 мл соляной кислоты d 1,19 для снижения щелочности раствора, затем раствор вместе с осадком переводят в мерную колбу емкостью 250 мл. После охлаждения объем раствора в колбе доводят до метки водой, перемешивают, дают некоторое время отстояться и фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают 200мл фильтрата в стакан емкостью 400мл, накрывают стакан часовым стеклом, раствор в присутствии метилового оранжевого подкисляют соляной кислотой d 1,9, приливая ее через носик стакана до изменения цвета индикатора, прибавляют 1-2 мл избытка ее и нагревают раствор до кипения.

Если при нейтрализации раствора и кипячении его выпадает осадок кремнекислоты, то раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 1-2 мл соляной кислоты d 1,19, прибавляют горячую воду, перемешивают, осадок отфильтровывают и промывают горячей водой, доводя объем фильтрата до 200 мл.

Спекание со смесью соды и окиси цинка. Навеску 0,2-2,0 г (в зависимости от содержания серы) тщательно смешивают в фарфоровом тигле с 8-10-кратным количеством тонко растертой смеси соды и окиси цинка и покрывают небольшим количеством той же смеси. Тигель помещают в холодный муфель, постепенно нагревают его до 900-950°С и спекают смесь в течение 2-3 часов.

По охлаждении полученный спек (он должен отставать от стенок тигля) переносят в стакан, прибавляют 75-100 мл горячей воды и кипятят несколько минут до полного разрушения спека. Тигель сбывают горячей водой. Зеленую окраску марганцовистой кислоты обесцвечивают, добавляя 1-2 мл спирта или по каплям 3%-ный раствор перекиси водорода. После охлаждения раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем водой до метки, перемешивают и дают отстояться. Фильтруют через сухой фильтр и отбирают 200 мл фильтрата в стакан емкостью 400 мл. Накрывают стакан часовым стеклом, нейтрализуют раствор в присутствии метилового оранжевого соляной кислотой d 1,19, приливая ее через носик стакана до изменения окраски индикатора, и прибавляют избыток кислоты 1-2 мл.

Б. Осаждение и определение серы

Раствор (200 мл), полученный одним из указанных выше способов (в случае присутствия в анализируемом материале вольфрама в подкисленный раствор прибавляют 0,5 г лимонной кислоты; при наличии фтора - 1 г борной кислоты), нагревают до кипения, приливают при перемешивании в один прием 10-15 мл горячего 10%-ного раствора хлористого бария и кипятят несколько минут. Раствору дают постоять в теплом месте и оставляют на ночь. Раствор фильтруют через плотный фильтр (с синей лентой) и осадок промывают холодной водой сначала декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор-ион с азотно-кислым серебром.

В присутствии хрома (VI,III) сульфат бария осаждают следующим образом. К слабокислому раствору добавляют 20 мл ледяной уксусной кислоты, 20-30 мл формалина и кипятят до полного восстановления хрома в течение 20-30 мин. (до появления интенсивного зеленого окрашивания). Раствор разбавляют водой до 300 мл, нагревают до кипения и осаждают сульфат-ион горячим 1%-ным раствором ацетата бария, добавляя его медленно в количестве 5-7 мл. Раствор с осадком кипятят несколько минут, выдерживают в теплом месте и оставляют на ночь. Осадок фильтруют и промывают водой, подкисленной уксусной кислотой, до отрицательной реакции на хлор-ион с азотнокислым серебром.

Фильтр с осадком переносят в взвешенный тигель и озоляют при возможно низкой температуре; затем прокаливают осадок при 8.

достаточном доступе воздуха, при температуре не выше 700-800°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Параллельно ведут глухой опыт с теми же реактивами.

Вычисление результатов анализа.

Содержание серы в исследуемом материале вычисляют по формуле:

$$\%S = \frac{A \cdot 250 \cdot 0.1378}{200 \cdot H} \cdot 100,$$

где: A - вес осадка сульфата бария (с поправкой на глухой опыт), г;

250 - объем испытуемого раствора, мл;

200 - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, мл;

0,1378 - фактор пересчета сульфата бария на серу;

H - навеска, г.

Литература

1. Анализ минерального сырья под редакцией Ю.Н.Книпович и Ю.В.Морачевского. Л., Госхимиздат, 1956.

2. Изменения и дополнения к "Временной инструкции по ю, внутрилабораторному контролю, МГ и ОН СССР" 1962.

3. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород. М., изд.АН СССР, 1961.

4. Файнберг С.Ю. Анализ руд цветных металлов. Металлургиздат, 1958.

Подписано к печати 28/IX-65г.
Заказ 180 Уч.изд.л. 0,5 АІ03644 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
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III	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
УII	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.	
УIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	

gost.e-ecolog.ru