МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33210— 2014

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли серы

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 368 «Медь»

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 503 «Медь»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 декабря 2014 г. № 73-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 мая 2015 г. № 512-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33210—2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 апреля 2016 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли серы

Copper and complex ores and products for their processing.
Methods for measurement of sulphur mass fraction

Дата введения — 2016—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки и устанавливает методы измерений массовой доли серы в рудах медесодержащих и полиметаллических и продуктах их переработки:

- гравиметрический и титриметрический — в диапазоне от 0,50 % до 45,0 %;
- инфракрасной спектрометрии — в диапазоне от 0,010 % до 45,0 %.

В настоящем стандарте применяются общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений — по ГОСТ 32221, к отбору и подготовке проб для измерений, контролю точности измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

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

ГОСТ 4109—79 Реактивы. Бром. Технические условия

ГОСТ 4202—75 Реактивы. Калий йодноватокислый. Технические условия

ГОСТ 4232—75 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

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

ГОСТ 6341—75 Реактивы. Кислота янтарная. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10163—76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 16539—79 Реактивы. Меди (II) оксид. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20228—74 Реактивы. Углеводород четыреххлористый. Технические условия
ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 24104—2001[1)] Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ 24363—80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 32221—2013 Концентраты медные. Методы анализа
ГОСТ ИСО 5725-6—2002[2] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Характеристики показателей точности измерений

Показатель точности измерений массовой доли серы соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли серы при доверительной вероятности $P = 0,95$

В процентах

Диапазон измерений массовой доли серы	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,010 до 0,030 включ.	0,007	0,007	0,010
Св. 0,030 » 0,049 »	0,017	0,010	0,024
» 0,049 » 0,100 »	0,026	0,020	0,036
» 0,10 » 0,30 »	0,06	0,05	0,08
» 0,30 » 1,00 »	0,09	0,08	0,12
» 1,00 » 3,00 »	0,17	0,10	0,24
» 3,00 » 6,00 »	0,26	0,25	0,36
» 6,00 » 15,00 »	0,34	0,30	0,48
» 15,0 » 20,0 »	0,4	0,4	0,6
» 20,0 » 30,0 »	0,6	0,5	0,8
» 30,0 » 35,0 »	0,7	0,6	1,0
» 35,0 » 40,0 »	0,9	0,7	1,2
» 40,0 » 45,0 »	0,9	0,8	1,3

[1)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

[2] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002.

4 Гравиметрический метод измерений массовой доли серы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- аппарат Киппа;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1000 °С;
- весы лабораторные по ГОСТ 24104;
- колбы мерные 2—500—2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн—1—500—29/32 ТХС по ГОСТ 25336;
- стаканы В—1—250 ТХС по ГОСТ 25336;
- пипетки не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 и ГОСТ 29227;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- тигли платиновые по ГОСТ 6563 или фарфоровые по ГОСТ 9147;
- тигли железные;
- чашки фарфоровые по ГОСТ 9147;
- эксикатор 2—190 по ГОСТ 25336;
- стекла часовые.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- натрия перекись по [1];
- натрий углекислый безводный по ГОСТ 83 и раствор массовой концентрации 50 г/дм^3;
- смесь для сплавления;
- бром по ГОСТ 4109;
- углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288;
- бромную смесь;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- водорода пероксид по ГОСТ 10929;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1:1 и 1:99;
- аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:25;
- метиловый оранжевый, индикатор по [2], раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
- гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3, подкисленный азотной кислотой;
- натрий хлористый по ГОСТ 4233;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные по [3] или аналогичные.

4.2 Метод измерений

Метод основан на осаждении сульфат-ионов раствором хлористого бария после предварительного сплавления навески руды со смесью углекислого натрия и перекиси натрия или кислотного разложения анализируемой пробы.

4.3 Подготовка к выполнению измерений

4.3.1 При приготовлении смеси для сплавления смешивают перекись натрия и углекислый натрий в соотношении 1:1.

4.3.2 При приготовлении бромной смеси смешивают 200 см^3 брома и 300 см^3 четыреххлористого углерода. Смесь хранят в вытяжном шкафу в посуде с притертой пробкой. Срок хранения бромной смеси 3 месяца.

4.4 Выполнение измерений

4.4.1 Разложение навески материала сплавлением

4.4.1.1 Навеску продукта массой от 0,2 до 1,0 г перемешивают в железном тигле с десятикратным количеством смеси для сплавления и сверху покрывают от 0,5 до 1 г той же смеси. Тигель ставят на край муфеля при открытой дверце в течение 10—15 мин, затем перемещают его в более нагретую часть муфеля, закрывают дверцу и сплавляют содержимое тигля при температуре от 700 °С до 750 °С до получения однородного плава, имеющего красный цвет.

4.4.1.2 Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают от 100 до 150 см^3 теплой воды, и выщелачивают плав, накрыв стакан часовым стеклом. Тигель вынимают и обмывают водой над стаканом. Если раствор окажется окрашенным в зеленый цвет манганатом, то последний восстанавливают прибавляя несколько капель пероксида водорода. К раствору приливают 10 см^3 соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты и пропускают из аппарата Киппа или баллона ток диоксида углерода в течение от 10 до 15 мин. При массовой доле свинца в пробе до 0,2 % раствор диоксидом углерода не насыщают.

Примечание — Допускается отделения карбоната свинца вместо насыщения анализируемого раствора диоксидом углерода выполнять следующим образом: раствор после выщелачивания плава, нагревают до температуры от 60 °С до 80 °С. К горячему анализируемому раствору приливают 50 см^3 горячего раствора углекислого натрия, накрывают стакан часовым стеклом и кипятят в течение 5—10 мин. Раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3.

4.4.1.3 Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Затем осадку дают осесть на дно колбы, после чего фильтруют часть раствора через сухой фильтр средней плотности, собирая фильтрат в сухой стакан.

4.4.1.4 Аликвоту фильтрата 100 см^3 помещают в фарфоровую чашку или стакан вместимостью 250 см^3, нейтрализуют раствор соляной кислотой по метиловому оранжевому, приливают 5 см^3 в избыток и выпаривают раствор досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще два раза. Сухой остаток растворяют в объеме от 3 до 5 см^3 соляной кислоты, приливают от 50 до 60 см^3 горячей воды и нагревают раствор до кипения, фильтруют через фильтр средней плотности и промывают раствором соляной кислоты, разбавленной 1:99, до отрицательной реакции на ион сульфата с раствором хлористого бария.

4.4.1.5 Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции по метиловому оранжевому, а затем соляной кислотой, разбавленной 1:1, до кислой реакции. Разбавляют до 300 см^3 водой, приливают 5 см^3 раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1, от 2 до 5 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина, нагревают до кипения и кипятят в течение 5—7 мин.

В нагретый до кипения раствор вливают непрерывной струей при перемешивании 100 см^3 нагретого до кипения раствора хлористого бария. Кипятят в течение 5—7 мин и оставляют раствор с осадком на теплом месте плиты в течение от 2 до 3 ч или до следующего дня.

Раствор отфильтровывают через плотный фильтр, стараясь не переносить осадок на фильтр. В колбу с осадком приливают от 25 до 30 см^3 горячей воды, протирают стенки колбы кусочком фильтра и переносят его вместе с осадком на фильтр. Промывают от десяти до двенадцати раз горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора с раствором азотнокислого серебра.

4.4.1.6 Осадок вместе с фильтром помещают в прокаленный при температуре от 800 °С до 850 °С и взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в муфеле при температуре от 800 °С до 850 °С до постоянной массы. Охлаждают и взвешивают.

4.4.2 Кислотное разложение навески материала (для продуктов, в которых сера находится в кислоторастворимой форме, а массовая доля свинца — до 0,2 %)

4.4.2.1 Навеску продукта массой от 0,1 до 0,2 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 0,2 г хлористого натрия, приливают 10 см^3 бромной смеси, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют без нагревания в течение 15—20 мин. Затем осторожно, небольшими порциями, приливают от 10 до 15 см^3 азотной кислоты и перемешивают. После прекращения бурной реакции раствор нагревают и упаривают до сиропообразного состояния. Стекло снимают, обмывают его над стаканом небольшим количеством воды, приливают 10 см^3 соляной кислоты и выпаривают до влажного состояния. Повторяют выпаривание с соляной кислотой еще два раза. Остаток высушивают при температуре 150 °С до удаления запаха азотной кислоты. Приливают от 5 до 7 см^3 раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают в течение 2—3 мин, приливают от 50 до 70 см^3 воды и кипятят в течение 5—10 мин, накрыв стакан стеклом. Раствор фильтруют через плотный фильтр, в конус которого вложена фильтробумажная масса, и промывают 5—6 раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 1:99, до отрицательной реакции на ион сульфата с раствором хлористого бария.

Фильтрат с промывными водами собирают в колбу вместимостью 500 см^3. Объем раствора должен быть от 250 до 300 см^3. Далее продолжают анализ, как указано в 4.4.1.5.

5 Титриметрические методы измерений массовой доли серы

5.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- установку для сжигания серы согласно рисунку 1, в которую входят:

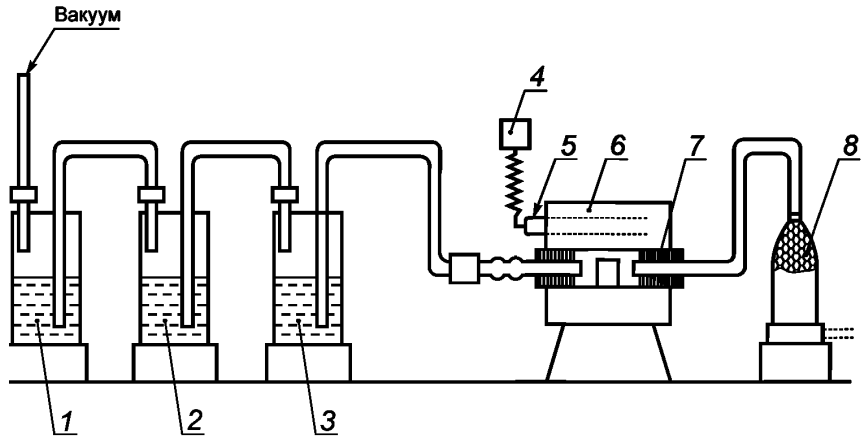
а) печь трубчатая электрическая типа J СУОЛ 0,25.2,5/14К или другого типа, обеспечивающая температуру нагрева до 1350 °С или устройство сжигания типа УС-7077;

б) склянка Тищенко СПТ по ГОСТ 25336 для очистки кислорода от примесей сернистого и углекислого газов, влаги. Колонку в нижней части наполняют безводным хлористым кальцием, в верхней — кусочками гидроксида натрия;

в) лодочки фарфоровые ЛС2 по ГОСТ 9147;

г) трубки огнеупорные муллито-кремнеземистые

- шкаф сушильный;
- колбы мерные 2—100—2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн—2—250 ТХС по ГОСТ 25336;
- бюретки 1—1—2—25-0,1 по ГОСТ 29251;
- мензурки 50, 100 по ГОСТ 1770.



1—3 — склянки Дрекселя поглотительные; *4* — терморегулятор; *5* — термопара; *6* — печь трубчатая электрическая; *7* — лодочки фарфоровые; *8* — склянка Тищенко СПТ

Рисунок 1 — Установка для сжигания серы

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор, разбавленный 1 : 10;
- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- калия гидроксид (калия гидроокись) по ГОСТ 24363 и раствор молярной концентрации 0,5 моль/дм^3;
- кальций хлористый по [4], плавленый;
- калий йодистый (йодид) по ГОСТ 4232;
- калий йодноватокислый по ГОСТ 4202;
- кислород технический газообразный по ГОСТ 5583;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1 : 1;
- кислоту янтарную по ГОСТ 6341, приготовленную по ГОСТ 25794.1;
- крахмал, растворимый по ГОСТ 10163, раствор с массовой концентрацией 0,5 г/дм^3;
- медь окись по ГОСТ 16539, прокаленная при 850 °С в течение 2 ч;
- метиленовый голубой, индикатор по [5];
- метиловый красный, индикатор по [6];

- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации 0,5 моль/дм^3, приготовленный по ГОСТ 25794.1;
- смесь индикаторов (смешанный индикатор): 0,125 г метилового красного и 0,083 г метиленового голубого растворяют в 100 см^3 этилового спирта; применяют через сутки после приготовления, хранят в темной склянке;
- спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;
- фенолфталеин по [7], раствор массовой концентрации 0,1 г/дм^3 в спирте;
- стандартные образцы по ГОСТ 8.315 с аттестованной характеристикой на серу.

5.2 Метод измерений

Метод основан на сжигании навески продукта в токе кислорода при температуре от 1300 °С до 1350 °С с поглощением выделяющегося диоксида серы:
- раствором пероксида водорода и титровании образовавшейся кислоты раствором гидроксида калия или гидроксида натрия (алкалиметрический метод);
- водой и титровании сернистой кислоты раствором йодид-йодата в присутствии крахмала (йодид-йодатный метод).

5.3 Подготовка к выполнению измерений

5.3.1 Установка массовой концентрации раствора гидроксида калия

Отбирают три навески янтарной кислоты (предварительно перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы) массой от 1 до 1,25 г, взятые с точностью до четырех десятичных знаков после запятой, помещают их в конические колбы вместимостью 250 см^3 и растворяют в объеме от 25 до 50 см^3 воды. Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроксида калия до появления неисчезающего розового окрашивания. Допускается проводить титрование в присутствии 2—3 капель смешанного индикатора до устойчивой зеленой окраски раствора.

Примечание — Допускается для титрования использовать автоматические титраторы с фотометрической индикацией конечной точки титрования.

Коэффициент поправки к массовой концентрации раствора гидроксида калия K, вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0{,}04134}, \quad (1)$$

где m — масса навески янтарной кислоты, г;
V — объем раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование навески, см^3;
0,04134 — масса янтарной кислоты, соответствующая 1 см^3 раствора гидроксида калия молярной концентрации точно 0,5 моль/дм^3.

Массовую концентрацию раствора гидроксида калия C, выраженную в граммах серы на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{16 \cdot 0{,}5 \cdot K}{1000}, \quad (2)$$

где 16 — масса серы, вступающая в реакцию нейтрализации, г;
0,5 — молярная концентрация раствора гидроксида калия точно 0,5 моль/дм^3;
K — коэффициент поправки к массовой концентрации раствора гидроксида калия;
1000 — коэффициент пересчета дм^3 на см^3.

Определение коэффициента поправки раствора гидроксида натрия — по ГОСТ 25794.1.

Примечание — Допускается устанавливать массовую концентрацию раствора гидроксида натрия (калия) в г серы на см^3 раствора гидроксида натрия (калия) по СО, близкому по составу к анализируемым пробам и проведенному через ход анализа, как указано в 5.4.1.

Массовую концентрацию раствора гидроксида натрия (калия) C, выраженную в граммах серы на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{Am}{(V - V_1) \cdot 100}, \quad (3)$$

где A — массовая доля серы в СО, %;
m — масса навески СО, г;
V — объем раствора гидроксида натрия (калия), израсходованный на титрование серы СО, см^3;

V_1 — объем раствора гидроксида натрия (калия), израсходованный на титрование серы в холостом опыте, см^3;

100 — коэффициент пересчета массовой доли на г.

5.3.2 При приготовлении раствора крахмала 0,5 г крахмала растворяют в 50 см^3 воды при нагревании, доливают до 1 дм^3 водой, перемешивают, приливают 15 см^3 соляной кислоты и вновь перемешивают.

5.3.3 При приготовлении раствора йодит-йодата 1,12 г йодата калия, 30 г йодида калия и 0,5 г гидроксида калия растворяют в 900 см^3 холодной воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора соответствует примерно 0,0005 г серы.

Массовую концентрацию раствора устанавливают не менее, чем по трем навескам СО, близкого по составу к анализируемым пробам, проведенным через ход анализа по 5.4.2

Массовую концентрацию раствора йодид-йодата калия , выраженную в граммах серы на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{Am}{(V - V_1) \cdot 100}, \quad (4)$$

где A — массовая доля серы в СО, %;

m — масса навески СО, г;

V — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование серы СО, см^3;

V_1 — объем раствора йодид-йодата калия, израсходованный на титрование серы в холостом опыте, см^3;

100 — коэффициент пересчета массовой доли на г.

5.3.4 Подготовка лодочек к работе

Лодочки помещают в муфельную печь и прокаливают на воздухе при температуре 1000 °С в течение 3—4 ч. После остывания в муфельной печи, лодочки хранят в эксикаторе.

5.3.5 Подготовка установки к работе

5.3.5.1 Установку собирают согласно рисунку 1. Стеклянные части установки соединяют встык при помощи резиновых трубок так, чтобы продукты горения не находились в соприкосновении с резиновыми трубками.

5.3.5.2 Огнеупорную трубку вставляют в печь и с обеих сторон закрывают хорошо подогнанными резиновыми пробками со штуцером и металлической шайбой или используют автоматическое запорное устройство.

Подготовку к работе устройства для сжигания и (или) трубчатую печь проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации.

5.3.5.3 Перед началом работы печь нагревают до температуры от 1300 °С до 1350 °С и проверяют установку для сжигания на герметичность по положению поплавков ротаметра.

5.3.5.4 Прокаливают трубку при температуре от 1300 °С до 1350 °С в токе кислорода в течении не менее 30 мин.

5.3.5.5 Полноту выжигания серы и летучих восстановительных соединений при йодит-йодатном методе дополнительно контролируют следующим образом: поглотительный сосуд и сосуд для сравнения наполняют на 1/3 высоты раствором крахмала, приливают раствор йодид-йодата до бледно-голубой окраски и пропускают кислород через разогретую трубку со скоростью от 2,5 до 3 дм^3/мин. Если окраска раствора в поглотительном сосуде через 5—6 мин исчезла, вновь приливают раствор йодид-йодата до бледно-голубой окраски и снова пропускают кислород. Если окраска в поглотительном сосуде не изменяется, то это означает, что сера и летучие соединения выгорели из фарфоровой трубки.

5.4 Выполнение измерений

5.4.1 Титриметрический алкалиметрический метод

5.4.1.1 В поглотительный сосуд наливают от 40 до 50 см^3 раствора пероксида водорода, разбавленного 1:10, 2—3 капли индикатора фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроксида натрия (гидроксида калия) до появления устойчивой розовой (малиновой) окраски раствора. Допускается проводить титрование в присутствии 2—3 капель смешанного индикатора до устойчивой зеленой окраски раствора.

5.4.1.2 Навеску продукта массой от 0,1 до 0,5 г помещают ровным слоем в фарфоровую лодочку и покрывают слоем порошка оксида меди массой 1 г. Лодочку при помощи металлического крючка с загнутым концом помещают в наиболее нагретую часть огнеупорной трубки, трубку быстро закрывают затвором и сжигают навеску в токе кислорода при температуре от 1300 °С до 1350 °С в течение 15—17 мин.

Примечания

1 Скорость подачи кислорода — от 2,5 до 3 дм^3/мин.

2 В случае наличия легковыгораемых соединений серы в продукте допускается проведение определения без плавня.

Выделяющийся диоксид серы поглощают в поглотительных склянках пероксидом водорода.

По окончании сжигания раствор из поглотительных склянок сливают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, промывают два или три раза водой и титруют образовавшуюся кислоту раствором гидроксида калия или гидроксида натрия в присутствии индикатора или смеси индикаторов до изменения окраски раствора.

5.4.2 Титриметрический йодид-йодатный метод

5.4.2.1 При выполнении измерений этим методом в установке на рисунке 1 следует заменить поглотительные склянки (*1—3* — склянки Дрекселя поглотительные) на поглотительный сосуд, состоящий из двух стеклянных сосудов (рисунок 2), соединенных двумя стеклянными палочками. В сосуде *1* протекает процесс поглощения и титрования двуокиси серы, в сосуде *2* находится раствор сравнения для контроля окраски раствора во время титрования. В сосуд *1* впаяна Г-образная стеклянная трубка диаметром 7 мм, оканчивающаяся барботером с поплавком, через который в поглотительный сосуд поступают газообразные продукты горения, образующиеся в результате сжигания продукта. В нижней части сосуда имеется кран для слива раствора.

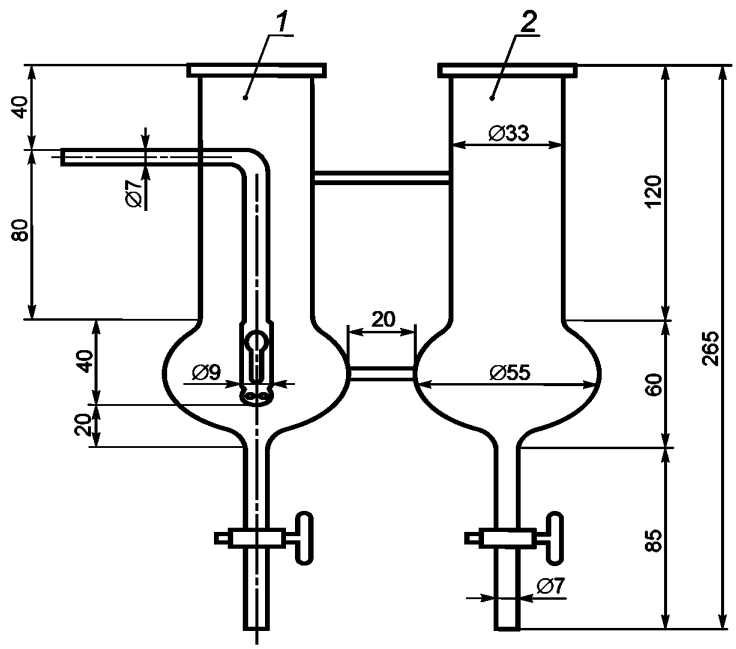


Рисунок 2 — Устройство поглотительного сосуда

Примечание — Допускается применять другой вид поглотительного устройства без сосуда сравнения.

Поглотительный сосуд заполняют на 1/3 или 2 высоты (в зависимости от массовой доли серы в пробе) раствором крахмала, приливают из бюретки раствор йодид-йодата до голубой окраски (объем раствора йодид-йодата входит в расчет).

5.4.2.2 Навеску пробы массой от 0,05 до 0,5 г помещают ровным слоем в фарфоровую лодочку и покрывают слоем порошка оксида меди массой 1 г. Лодочку при помощи металлической крючка с загнутым концом помещают в наиболее нагретую часть огнеупорной трубки, трубку быстро закрывают затвором и пропускают кислород со скоростью от 2,5 до 3 дм^3/мин.

Примечание — В случае наличия легковыгораемых соединений серы в продукте допускается проведение определения без плавня.

Когда газообразный диоксид серы, поступивший из печи в поглотительный сосуд, начнет обесцвечивать раствор крахмала, из бюретки приливают раствор йодид-йодата с такой скоростью, чтобы жидкость в поглотительном сосуде все время оставалась бледно-голубого цвета. Титрование считается законченным, когда интенсивность окраски поглотительного раствора не изменяется или интенсивность окрасок в поглотительном растворе и растворе сравнения будет одинаковой.

Для проверки полноты сгорания серы из навески продолжают подавать кислород еще 1—2 мин. Если интенсивность окраски раствора в поглотительном сосуде не уменьшится, то определение считают завершенным.

6 Метод инфракрасной спектрометрии измерений массовой доли серы

6.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- анализатор на серу, основанный на принципе инфракрасной спектрометрии;
- индукционную высокочастотную или трубчатую печь, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1100°С;
- лодочки или тигли огнеупорные керамические, прокаленные в случае необходимости, при температуре от 900 °С до 1100 °С в течение не менее 1 ч;
- стандартные образцы по ГОСТ 8.315 с аттестованной характеристикой на серу;
- пинцет медицинский по ГОСТ 21241.

При выполнении измерений применяют следующие материалы:

- кислород технический газообразный по ГОСТ 5583;
- магний хлорнокислый (ангидрон) по [8] или другой нормативной документации;
- натрия гидроксид (натрия гидроокись) по ГОСТ 4328 или другой нормативной документации;
- реагенты в соответствии с инструкцией к анализатору;
- плавни: вольфрам по [9], и другие вещества, в соответствии с инструкцией к анализатору, обеспечивающие сжигание пробы;
- стандартные образцы по ГОСТ 8.315 с аттестованной характеристикой на серу.

6.2 Подготовка к выполнению измерений

Подготовку анализатора к работе и его градуировку проводят в соответствии с инструкцией по его эксплуатации. Для градуировки следует использовать стандартные образцы с аттестованной характеристикой на серу.

6.3 Выполнение измерений

6.3.1 В лодочку или тигель помещают навеску анализируемой пробы массой от 0,15 до 0,35 г, добавляют плавень, масса которого должна быть одинаковой при проведении холостого опыта, градуировки и анализа, и проводят измерение, как указано в прилагаемой к анализатору инструкции.

Примечание — Допускается применение другой массы навески продукта в зависимости от чувствительности газоанализатора.

6.3.2 Результаты измерений массовой доли серы в процентах выводятся на табло или принтер автоматизированного анализатора.

7 Обработка результатов измерений

7.1 Массовую долю серы X, %, при использовании гравиметрического метода вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

где m_1 — масса осадка сернокислого бария, г;

0,1374 — коэффициент пересчета сернокислого бария на серу;

m — масса навески продукта, г.

7.2 Массовую долю серы X_1, %, при использовании титриметрического метода вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{CV \cdot 100}{m}. \quad (6)$$

где C — массовая концентрация раствора титранта (гидроксида натрия, йодид-йодата) по сере, г/см^3;

V — объем раствора титранта, израсходованный на титрование, за вычетом объема титранта, пошедшего на холостой опыт, см^3;

m — масса навески продукта, г.

7.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений при условии, что абсолютная разность между ними в условиях повторяемости не превышает значений (при доверительной вероятности P = 0,95) предела повторяемости r, приведенных в таблице 1.

Если расхождение между наибольшим и наименьшим результатами параллельных определений превышает значение предела повторяемости, выполняют процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (подпункт 5.2.2.1).

7.4 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 1. В этом случае за окончательный результат может быть принято их среднее арифметическое значение. При невыполнении этого условия могут быть использованы процедуры, изложенные в ГОСТ ИСО 5725-6 (пункт 5.3.3).

Библиография

[1] Технические условия ТУ 6-09-2706—79 — Реактивы натрия. Перекись

[2] Технические условия ТУ 6-09-5171—84 — Метиловый оранжевый, индикатор (парадиметиламиноазобензолсульфокислый натрий) чистый для анализа

[3] Технические условия ТУ 6-09-1678—95 — Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

[4] Технические условия ТУ 6-09-4711—81 — Кальций хлорид обезвоженный (кальций хлористый)

[5] Технические условия ТУ 6-09-5169—84 — Метиловый красный, индикатор (метилрот; 4-(диметиламино)-АБЕНЗОЛ-2-карбоновая кислота) чистый для анализа

[6] Технические условия ТУ 6-09-29—79 — Метиленовый голубой индикатор, чистый для анализа

[7] Технические условия ТУ 6-09-5360—88 — Фенолфталеин

[8] Технические условия ТУ 6-09-3880—75 — Магний хлорнокислый (ангидрон)

[9] Технические условия ТУ 48-19-30—91 — Штабики вольфрамовые сварные ос. ч.

УДК 622.343-15:546.77.06:006.354 МКС 73.060.99 А39

Ключевые слова: руды медесодержащие и полиметаллические, и продукты их переработки, сера, раствор, титриметрический метод, гравиметрический метод, метод инфракрасной спектрометрии, точность измерений

Редактор *И.В. Кириленко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 04.08.2015. Подписано в печать 03.09.2015. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,30. Тираж 33 экз. Зак. 2913.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru