МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
33207—
2014**

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли меди в минеральных формах

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. № 509-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33207—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

73 ГОРНОЕ ДЕЛО И ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

МКС 73.060.99

Поправка к ГОСТ 33207—2014 Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Методы измерений массовой доли меди в минеральных формах

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Таблица согласования	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 5 2019 г.)

МКС 73.060.99

Поправка к ГОСТ 33207—2014 Руды медесодержащие и полиметаллические и продукты их переработки. Методы измерений массовой доли меди в минеральных формах

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 7.3.1, шестой абзац	Прокаленный осадок охлаждают и переносят из тигля в колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают от 15 до 20 $см^3$ воды, обмывая стенки колбы водой, нагревают до полного растворения осадка сернокислой меди.	Прокаленный осадок охлаждают и переносят из тигля в колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ смеси кислот для растворения осадка, нагревают и выпаривают до полного прекращения выделения паров серной кислоты. Колбу охлаждают, приливают от 15 до 20 $см^3$ воды, обмывая стенки колбы водой, нагревают до полного растворения осадка сернокислой меди.

(ИУС № 1 2020 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МЕДЕСОДЕРЖАЩИЕ И ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Методы измерений массовой доли меди в минеральных формах

Copper and complex ores and products of their processing.
Methods for measurement of copper in mineral forms mass fraction

Дата введения — 2016—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает два метода измерений массовой доли меди в минеральных формах — йодометрический и атомно-абсорбционный.

Минеральные формы меди и диапазон измерений — в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 — Минеральные формы меди и диапазоны измерений

В процентах

Минеральные формы меди	Диапазон измерений меди
Водорастворимые сульфаты меди	От 0,04 до 2,50 включ.
Окисленные минералы меди: 1) Свободные окисленные минералы меди 2) Вторичные окисленные минералы меди	 От 0,05 до 3,0 включ. От 0,05 до 0,10 включ.
Вторичные сульфиды	От 0,09 до 20,0 включ.
Первичные сульфиды	От 0,05 до 10,0 включ.

Общие требования к методам измерений и требования безопасности при выполнении измерений, контролю точности результатов измерений — по ГОСТ 32221, отбор и подготовка проб для измерений — по нормативным документам на конкретную продукцию.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 195—77 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 859—2014 Медь. Марки

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. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4518—75 Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 6344—73 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
ГОСТ 9546—75 Реактивы. Аммоний фтористый кислый. Технические условия
ГОСТ 10163—76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия
ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 24104—2001* 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 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тисульфат) 5-водный. Технические условия
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** 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 «Национальные стандарты» 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 меди в сульфатах меди, окисленных формах меди, первичных и вторичных сульфидах меди соответствует характеристикам, приведенным в таблицах 2—5 (при $P = 0,95$).

Значения пределов повторяемости и воспроизводимости измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблицах 2—5.

Таблица 2 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли меди в сульфатах

В процентах

Диапазон измерений массовой доли меди в сульфатах	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r ($n = 2$)	воспроизводимости R
От 0,040 до 0,100 включ.	0,020	0,024	0,028
Св. 0,100 » 0,200 »	0,023	0,026	0,033
» 0,200 » 0,400 »	0,030	0,030	0,042
» 0,400 » 1,000 »	0,046	0,036	0,065
» 1,000 » 1,500 »	0,07	0,06	0,10
» 1,50 » 2,00 »	0,09	0,07	0,13
» 2,00 » 2,50 »	0,11	0,09	0,16

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

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

Таблица 3 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли меди в окисленных формах

В процентах

Диапазон измерений массовой доли меди в окисленных формах	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,050 до 0,100 включ.	0,030	0,041	0,042
Св. 0,100 » 0,400 »	0,034	0,046	0,048
» 0,400 » 0,800 »	0,044	0,055	0,062
» 0,80 » 1,00 »	0,05	0,06	0,07
» 1,00 » 2,00 »	0,07	0,08	0,10
» 2,00 » 3,00 »	0,10	0,10	0,14

Таблица 4 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли меди во вторичных сульфидах

В процентах

Диапазон измерений массовой доли меди во вторичных сульфидах	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,090 до 0,200 включ.	0,042	0,044	0,059
Св. 0,200 » 0,600 »	0,045	0,048	0,064
» 0,600 » 1,200 »	0,052	0,056	0,074
» 1,20 » 2,00 »	0,06	0,07	0,09
» 2,00 » 3,00 »	0,08	0,08	0,11
» 3,00 » 4,00 »	0,10	0,90	0,13
» 4,00 » 5,00 »	0,11	0,11	0,15
» 5,00 » 10,00 »	0,15	0,15	0,21
» 10,00 » 15,00 »	0,22	0,23	0,31
» 15,00 » 20,00 »	0,29	0,30	0,41

Таблица 5 — Значения показателя точности измерений, пределов повторяемости и воспроизводимости измерений массовой доли меди в первичных сульфидах

В процентах

Диапазон измерений массовой доли меди в первичных сульфидах	Показатель точности ± Δ	Пределы (абсолютные значения)	
		повторяемости r (n = 2)	воспроизводимости R
От 0,050 до 0,100 включ.	0,031	0,043	0,044
Св. 0,100 » 0,200 »	0,032	0,044	0,045
» 0,200 » 0,500 »	0,035	0,047	0,050
» 0,50 » 1,00 »	0,04	0,05	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,05	0,07	0,07
» 2,00 » 4,00 »	0,07	0,09	0,10
» 4,00 » 5,00 »	0,10	0,11	0,14
» 5,00 » 10,00 »	0,15	0,15	0,21
» 10,00 » 15,00 »	0,22	0,23	0,31
» 15,00 » 20,00 »	0,30	0,30	0,41

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- весы лабораторные специального класса точности по ГОСТ 24104;
- печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1000 °С;
- плиту электрическую с закрытым нагревательным элементом, обеспечивающую температуру нагрева до 350 °С;
- устройство механическое перемешивающее ПЭ-6300 (ПЭ-6410 М) или аналогичное, обеспечивающее частоту колебаний платформы до 140 кол/мин;
- шкаф сушильный лабораторный;
- автоматический титратор с фотометрической индикацией конечной точки титрования;
- тигли фарфоровые по ГОСТ 9147;
- колбы мерные 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770;
- колбы Кн-2—250—19/26, Кн-2—500—29/32 по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1—250 ТХС, В-1—500 ТХС по ГОСТ 25336;
- бюретки по ГОСТ 29251;
- воронки для фильтрования лабораторные по ГОСТ 25336;
- посуда из стеклоуглерода марки СУ-2000;
- стекло часовое.

При выполнении измерений применяют следующие материалы и растворы:

- воду дистиллированную по ГОСТ 6709;
- кислоту азотную по ГОСТ 4461;
- кислоту серную по ГОСТ 4204 и разбавленную 1 : 1, 5 : 95, раствор 0,5 моль/дм^3;
- кислоту соляную по ГОСТ 3118, раствор 0,5 моль/дм^3;
- смесь кислот серной, азотной и соляной;
- калий йодистый по ГОСТ 4232;
- крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор массовой концентрации 5 г/дм^3;
- натрий углекислый по ГОСТ 83;
- аммоний фтористый кислый (гидрофторид аммония) по ГОСТ 9546;
- аммоний фтористый по ГОСТ 4518, раствор массовой концентрации 200 г/дм^3;
- натрий сернистокислый по ГОСТ 195, раствор массовой концентрации 170 г/дм^3;
- тиомочевину по ГОСТ 6344;
- гидроксид натрия по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- гидроксид калия по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3;
- медь по ГОСТ 859, марки не ниже М0;
- натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) по ГОСТ 27068, растворы массовой концентрации 200 г/дм^3, молярной концентрации 0,015 моль/дм^3;
- аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478;
- фенолфталеин, индикатор по [1], раствор массовой концентрации 1 г/дм^3;
- бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026;
- фильтры обеззоленные по [2] или аналогичные.

5 Сущность метода

5.1 Метод определения массовой доли меди в сульфатах основан на выщелачивании растворимых сульфатов водой. Массовую долю меди измеряют йодометрическим или атомно-абсорбционным методом. В пробе должны отсутствовать металлическое железо, никель, цинк, другие электроотрицательные металлы и их сплавы.

5.2 Метод определения свободных окисленных минералов меди (окисленных форм меди) основан на выщелачивании оксидных форм меди серной кислотой, разбавленной 5 : 95, в присутствии сульфита натрия с последующим применением йодометрического метода измерения массовой доли меди.

Для определения окисленных минералов меди, связанных с вмещающей породой (вторичные оксиды меди), остаток после выщелачивания свободных оксидных форм меди обрабатывают серной кислотой, разбавленной 5 : 95, в присутствии сульфита натрия и фторида аммония. В фильтрате после выщелачивания массовую долю меди измеряют йодометрическим методом.

5.3 Метод определения массовой доли меди во вторичных сульфидах основан на выщелачивании вторичных сульфидов раствором тиомочевины с образованием устойчивого комплексного соединения тиомочевины с медью, дальнейшим применением йодометрического определения, при котором выделяется малорастворимый в разбавленных кислотах йодид меди и элементарный йод, который титруют раствором тиосульфата натрия.

5.4 Метод измерений массовой доли меди в первичных сульфидах основан на растворении осадка меди первичных сульфидов (полученным при определении массовой доли вторичных сульфидов) в смеси азотной и серной кислот и последующим применением йодометрического измерения, при котором выделяется малорастворимый в разбавленных кислотах йодид меди и элементарный йод, который титруют раствором тиосульфата натрия.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 При приготовлении смеси кислот серной, разбавленной 1 : 10, соляной и азотной смешивают 500 см^3 серной кислоты, 400 см^3 соляной кислоты и 180 см^3 азотной кислоты. Смесь кислот применяют свежеприготовленной.

6.2 При приготовлении раствора крахмала растворимого массовой концентрации 5 г/дм^3 навеску крахмала массой 0,5 г размешивают в 10 см^3 воды до получения однородной кашицы, смесь медленно вливают при перемешивании в 90 см^3 кипящей воды и кипятят в течение от 2 до 3 мин, охлаждают. Раствор применяют свежеприготовленным.

6.3 При приготовлении раствора серноватистокислого натрия (тиосульфата натрия) молярной концентрации 0,015 моль/дм^3 навеску соли массой 4,0 г растворяют в 200 см^3 прокипяченной воды. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 0,03 г углекислого натрия, перемешивают, доливают до метки прокипяченной и охлажденной водой и перемешивают. Раствор выдерживают перед употреблением в течение 6—7 сут.

При приготовлении раствора серноватистокислого натрия (тиосульфат натрия) массовой концентрации 200 г/дм^3 навеску соли массой 200 г растворяют в 800 см^3 воды и перемешивают.

Допускается готовить растворы серноватистокислого натрия из соответствующих стандарт-титров согласно инструкции по их приготовлению.

6.4 Установление массовой концентрации раствора тиосульфата натрия

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия устанавливают следующим образом: отбирают три навески меди массой от 0,025 до 0,040 г, взятые с точностью до четвертого знака, и помещают их в стаканы или конические колбы с широким горлом вместимостью 250 см^3. Приливают от 5 до 8 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, накрывают стакан (колбу) часовым стеклом (крышкой) и нагревают до растворения навески. Стекло снимают, обмывают его над стаканом (колбой) водой и упаривают раствор до объема от 2 до 3 см^3. Добавляют от 2 до 5 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и выпаривают досуха (в остатке 2—3 капли кислоты). Остаток охлаждают, прибавляют от 10 до 12 см^3 воды и вновь нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, прибавляют от 1,5 до 3 г йодистого калия и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия до бледно-желтой окраски. Приливают от 2 до 3 см^3 крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски раствора.

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

Массовую концентрацию раствора тиосульфата натрия C, выраженную в граммах меди на 1 см^3 раствора, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где m — масса навески меди, г;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, с учетом холостого опыта, см^3.

7 Выполнение измерений

7.1 Измерение массовой доли меди в сульфатах

7.1.1 Навеску продукта массой от 2 до 10 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 100 см^3 дистиллированной воды, перемешивают, устанавливают на механическое перемешивающее устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. Полученную суспензию фильтруют

через 1—2 слоя фильтра «синяя лента» или фильтровальной бумаги марки ФС (ФМ) в коническую колбу вместимостью 500 см^3, промывая колбу, в которой проводили выщелачивание, и фильтр от трех до четырех раз горячей водой.

Примечания

1 Допускается проводить выщелачивание без механического перемешивания, оставляя раствор на 12 ч.

2 Допускается проводить фильтрование раствора под вакуумом через воронку Бюхнера с 1—2 фильтрами «синяя лента».

К фильтрату добавляют 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают до кипения, прибавляют небольшими порциями 30 см^3 горячего раствора натрия серноватистокислого массовой концентрации 200 г/дм^3. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди.

Раствор фильтруют в колбу вместимостью 500 см^3. Осадок переносят на фильтр «синяя лента» и промывают осадок и фильтр горячей водой от восьми до десяти раз. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, на дно которого кладут кусочек фильтровальной бумаги, подсушивают и озоляют. Осадок сульфида меди прокаливают в муфеле при температуре от 450 °С до 550 °С в течение 30 мин.

Прокаленный осадок оксида меди охлаждают и переносят из тигля в колбу, в которой велось осаждение меди, приливают 10 см^3 смеси кислот для растворения осадка оксида меди, нагревают и выпаривают до полного прекращения выделения паров серной кислоты. Колбу снимают с плиты, охлаждают, приливают от 15 до 20 см^3 воды, обмывают стенки колбы водой и нагревают до полного растворения сернокислой меди. Раствор охлаждают, приливают 1—2 капли фтористого аммония с массовой концентрацией 200 г/дм^3, добавляют 3 г йодистого калия и оставляют на 3—5 мин.

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации 0,015 моль/дм^3 до светло-желтой окраски раствора. Затем приливают от 2 до 3 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения бледно-синей окраски раствора.

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

Для внесения поправки на массовую долю меди в реактивах через все стадии измерений проводят холостой опыт.

Примечание — Допускается измерять массовую долю меди в фильтрате атомно-абсорбционным методом.

7.1.2 Обработка результатов

Массовую долю меди в сульфатах X_{Cu1}, %, вычисляют по формуле

$$X_{Cu1} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где C — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;

m — масса навески продукта, г.

7.2 Измерение массовой доли меди в окисленных минералах

7.2.1 Измерение массовой доли меди в «свободных» окисленных минералах

Навеску продукта массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 150 см^3 серной кислоты, разбавленной 5 : 95, добавляют 12 см^3 раствора натрия сернистокислого с массовой концентрацией 170 г/см^3, устанавливают на механическое перемешивающее устройство и перемешивают (встряхивают) в течение ч.

Примечания

1 Допускается добавлять натрий сернистокислый в виде соли (3—15) г.

2 Допускается проводить выщелачивание без механического перемешивания, оставляя раствор на 12 ч.

Раствор фильтруют через 1—2 слоя фильтра «синяя лента» или фильтровальной бумаги марки ФС (ФМ) в коническую колбу вместимостью 500 см^3, промывая колбу, в которой проводили выщелачивание, и фильтр три или четыре раза горячей водой.

Фильтрат нагревают до кипения, прибавляют небольшими порциями от 25 до 40 см^3 горячего раствора натрия серноватистокислого с массовой концентрацией 200 г/дм^3. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди. Раствор фильтруют в колбу вместимостью 500 см^3. Далее измерения проводят по 7.1.1.

7.2.2 Обработка результатов

Массовую долю меди в «свободных» кислородосодержащих минералах вычисляют по разности между массовой долей меди и массовой долей сульфатной меди, определенной по 7.1.2

Массовую долю меди в «свободных» окисленных минералах $X_{Си2}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{Си2} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m} - X_{Си1}, \quad (3)$$

где C — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;

X_{Cu1} — массовая доля сульфатной меди, %;

m — масса навески продукта, г.

7.2.3 Измерение массовой доли меди в «связанных» (вторичных) окисленных минералах меди

Нерастворимый остаток от пробы, обработанной серной кислотой с сульфитом натрия, помещают в те же колбы, в которых проводили выщелачивание, и далее поступают следующим образом:

- к нерастворимому остатку добавляют от 50 до 100 см^3 раствора серной кислоты, разбавленной 5 : 95, 1,5—3 г сернистокислого натрия и 2,5 г гидрофторида аммония. Колбы закрывают пробкой, устанавливают на механическое перемешивающее устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 1 ч. Раствор фильтруют через 1—2 слоя фильтра «синяя лента» и далее продолжают анализ как указано в 7.3.1.

7.2.4 Массовую долю меди «связанных» окисленных минералов $X_{Си3}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{Си3} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где C — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;

m — масса навески продукта, г.

7.3 Измерение массовой доли меди во вторичных сульфидах

7.3.1 Навеску пробы массой 1,0 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют от 11 до 15 г тиомочевины и приливают 100 см^3 раствора соляной кислоты, молярной концентрации 2 моль/дм^3. Колбу закрывают пробкой, устанавливают на механическое перемешивающее устройство и перемешивают (встряхивают) в течение 2 ч. Полученный раствор фильтруют через двойной фильтр «синяя лента», уплотненный фильтробумажной массой в коническую колбу вместимостью 500 см^3, промывают колбу и фильтр горячей водой семь или восемь раз.

Осадок на фильтре сохраняют для измерения первичных сульфидов меди. В раствор переходит медь, содержащаяся во вторичных сульфидах.

Фильтрат, содержащий вторичные сульфиды меди, нагревают до кипения, нейтрализуют раствором гидроксида натрия (гидроксида калия) по фенолфталеину и прибавляют избыток 10 см^3 раствора гидроксида натрия (гидроксида калия).

Нагревают раствор с осадком до кипения, для коагуляции осадка сульфида меди. Затем образовавшийся осадок фильтруют через фильтр средней плотности в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Осадок на фильтре и колбу, в которой проводили осаждение, промывают от семи до десяти раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в колбу, в которой проводилось осаждение, прибавляют от 20 до 25 г надсернокислого аммония, приливают 15 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и от 100 до 150 см^3 горячей воды. Содержимое колбы нагревают, фильтр измельчают до кашицеобразного состояния и кипятят до полного растворения осадка. Фильтруют через двойной фильтр «синяя лента», уплотненный фильтробумажной массой в коническую колбу вместимостью 500 см^3, промывают колбу и фильтр от семи до восьми раз горячей водой.

Фильтрат нагревают до кипения, приливают небольшими порциями 30 см^3 горячего раствора сернистокислого натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3 и кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди. Раствор фильтруют в колбу вместимостью 500 см^3, осадок переносят на фильтр и про-

мывают осадок и фильтр от восьми до десяти раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, на дно которого помещен кусочек фильтровальной бумаги, подсушивают и озоляют.

Осадок прокаливают в муфеле при температуре от 450 °С до 550 °С в течение 30 мин. Прокаленный осадок охлаждают и переносят из тигля в колбу вместимостью 250 см^3, приливают от 15 до 20 см^3 воды, обмывая стенки колбы водой, нагревают до полного растворения осадка сернокислой меди. Раствор охлаждают, приливают 1—2 капли фтористого аммония с массовой концентрацией 200 г/дм^3, прибавляют 3 г йодистого калия и оставляют на 2—3 мин.

Выделившийся йод титруют раствором тиосульфата натрия молярной концентрации 0,015 моль/дм^3 до светло-желтой окраски раствора. Затем приливают от 2 до 3 см^3 раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения бледно-синей окраски раствора.

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

Для внесения поправки на массовую долю меди в реактивах, через все стадии измерений проводят холостой опыт.

7.3.2 Обработка результатов

Массовую долю меди во вторичных сульфидах X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m} - X_1, \quad (5)$$

где C — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;

X_1 — сумма массовых долей меди окисленной и меди сульфатной, в процентах;

m — масса навески продукта, г.

7.4 Измерение массовой доли меди в первичных сульфидах

7.4.1 Промытый осадок, полученный после обработки навески руды тиомочевиной (7.3.1), обрабатывают одним из указанных способов:

а) осадок вместе с фильтром помещают в стакан вместимостью 400 см^3, прибавляют 30 см^3 азотной кислоты и 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают и выпаривают до густых паров серной кислоты. Стакан охлаждают, приливают 50 см^3 воды и нагревают до кипения. Нерастворимый осадок фильтруют через фильтр «синяя лента» в коническую колбу (стакан) вместимостью 500 см^3, промывают колбу (стакан) и фильтр три или четыре раза горячей водой. Доливают воды до объема 200 см^3. Раствор нагревают до кипения и небольшими порциями прибавляют при перемешивании горячий раствор тиосульфата натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3 до обесцвечивания раствора и избыток от 10 до 15 см^3. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди и серы.

Далее проводят измерения йодометрическим методом по 7.3.1.

б) осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель и озоляют при температуре от 600 °С до 650 °С. После озоления остаток переносят в стеклоуглеродную чашку, добавляют от 10 до 15 см^3 смеси азотной и соляной кислот (1 : 3), 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 1, от 5 до 10 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Чашку охлаждают, приливают от 15 до 20 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Переливают раствор в коническую колбу вместимостью 500 см^3. (Если в растворе в чашке есть нерастворимый остаток, то раствор фильтруют в колбу вместимостью 500 см^3, промывая чашку и фильтр горячей водой.) В колбу приливают воду до объема 200 см^3. Раствор нагревают до кипения и небольшими порциями прибавляют при перемешивании горячий раствор тиосульфата натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3 до обесцвечивания раствора и избыток от 10 до 15 см^3. Раствор кипятят до полной коагуляции осадка сульфида меди и серы.

Далее проводят измерения йодометрическим методом по 7.3.1.

7.4.2 Обработка результатов

Массовую долю меди в первичных сульфидах X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

где C — массовая концентрация раствора тиосульфата натрия по меди, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование холостого опыта, см^3;

m — масса навески продукта, г.

7.5 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 таблицах 2—5.

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).

7.6 Расхождения между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должны превышать значений предела воспроизводимости, приведенных в таблицах 2—5. 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).

7.7 Допускается измерение массовой доли меди во всех формах атомно-абсорбционным методом, при этом градуировочные графики строят по градуировочным растворам, имеющим те же концентрации фоновых кислот и солей.

Библиография

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

[2] Технические условия ТУ 264221-001-05015242—07 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

УДК 622.343-15:546.77.06:006.354 МКС 73.060.99 А39

Ключевые слова: руды медесодержащие полиметаллические и продукты их переработки, минеральные формы, диапазоны измерений массовой доли меди

Редактор *И.В. Кириленко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 15.07.2015. Подписано в печать 10.08.2015. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,40.
Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 36 экз. Зак. 2667.

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

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

gost.e-ecolog.ru