ГОСТ 22772.4—96
(ИСО 7990—85)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА ОБЩЕГО

Издание официальное

БЗ 1—98

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 147, Институтом стандартных образцов (ИСО ЦНИИчермет)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9—96 от 12.04.96)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение Б настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 7990—85 «Руды и концентраты марганцевые. Определение содержания общего железа. Титриметрический метод после восстановления и спектрофотометрический метод с применением сульфосалициловой кислоты»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 9 декабря 1997 г. № 402 межгосударственный стандарт ГОСТ 22772.4—96 (ИСО 7990—85) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22772.4—77

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения железа общего

Manganese ores, concentrates and agglomerates.
Methods for determination of total iron

Дата введения 1999—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает титриметрический метод определения общего железа при массовой доле от 1 до 25 % и фотометрический метод — при массовой доле от 0,2 до 2 %, а также методы определения по международному стандарту ИСО 7990 в соответствии с приложением Б.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4220—75 Калий двухромовокислый. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4463—76 Натрий фтористый. Технические условия
ГОСТ 4478—78 Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия
ГОСТ 4518—75 Аммоний фтористый. Технические условия
ГОСТ 5230—74 Ртути окись желтая. Технические условия
ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 15054—80 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги
ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги
ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 22772.0—96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

3.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

Издание официальное

4 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ БИХРОМАТНЫЙ МЕТОД

Метод основан на восстановлении трехвалентного железа раствором двухлористого олова или раствором двухлористого олова и раствором трехлористого титана в солянокислой среде до двухвалентного с последующим титрованием последнего раствором двухромовокислого калия в присутствии дифениламинсульфоната натрия как индикатора.

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

Влияние ванадия устраняется при восстановлении железа в слабосолянокислой (~ 1,7 моль/дм^3) среде.

4.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 700 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Железо карбонильное о. с. ч.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463 или аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Олово по ГОСТ 860 или олово гранулированное.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:2, 1:4, 1:50.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная плотностью 1,51 г/см^3 или плотностью 1,67 г/см^3, разбавленная 1:1.

Смесь кислот: к 500 см^3 воды осторожно при перемешивании приливают 150 см^3 серной кислоты. После охлаждения приливают 150 см^3 ортофосфорной кислоты, разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:50.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Ртуть хлорная (сулема), раствор 20 г/дм^3 или ртути окись желтая по ГОСТ 5230 или ртути окись красная, суспензия 20 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 30 г/дм^3.

Олово двухлористое 2-водное, раствор А, 1000 г/дм^3 : 1000 г двухлористого олова растворяют при нагревании и перемешивании в 500 см^3 соляной кислоты, разбавляют этой же кислотой до 1 дм^3, прибавляют несколько гранул или кусочков (5—10 г) металлического олова, перемешивают. Хранят раствор в склянке с пробкой.

Раствор Б, 100 г/дм^3: к 100 см^3 раствора А приливают 150 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают, или 10 г двухлористого олова растворяют при нагревании в 50 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до 100 см^3 и перемешивают.

Титан треххлористый, 2 %-ный раствор на соляной кислоте, разбавленной 1:1.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220. Реактив квалификации «х. ч.» или «ч. д. а.», используемый для приготовления стандартного раствора, перекристаллизовывают следующим образом: 100 г двухромовокислого калия растворяют в 100 см^3 воды, нагревая до кипения. Энергично перемешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают чашку с раствором холодной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой пластинкой, сушат 2—3 ч при 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 180—200 °С в течение 10—12 ч. Реактив квалификации «ч. д. а.» перекристаллизовывают два раза.

Стандартные растворы двухромовокислого калия: 3,5116 г (для раствора А) и 1,7558 г (для раствора Б) двухромовокислого калия перекристаллизованного и высушенного при 180—200 °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 500 см^3 и растворяют в 300 см^3 воды. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А соответствует 0,004 г железа;

1 см^3 раствора Б соответствует 0,002 г железа.

Стандартный раствор железа 4 г/дм^3: навеску карбонильного железа 4,000 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, в горловину колбы вставляют маленькую воронку. Приливают 110 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:2, небольшими порциями и нагревают до растворения навески. Охлаждают раствор и окисляют железо 5 см^3 пероксида водорода. Нагревают до кипения

для разложения ее избытка. Охлаждают раствор, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора железа соответствует 1 см^3 стандартного раствора А двухромовокислого калия или 2 см^3 стандартного раствора Б двухромовокислого калия.

Дифениламин-4-сульфокислоты натриевая соль (дифениламинсульфонат натрия), индикатор, водный раствор 0,8 г/дм^3.

4.2 Проведение анализа

4.2.1 Масса навески пробы в зависимости от массовой доли железа должна соответствовать указанной в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля общего железа, %	Масса навески, г
От 1 до 2 включ.	2
Св. 2 » 5 »	1
» 5 » 25 »	0,5

4.2.2 Навеску пробы в соответствии с таблицей 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, смачивают водой, приливают 15 см^3 соляной кислоты, закрывают колбу часовым стеклом и нагревают, не допуская кипения, до полного растворения навески, периодически перемешивая.

4.2.3 Разложение труднорастворимых материалов проводят в присутствии 0,5 г фтористого натрия или фтористого аммония, как указано в 4.2.2.

Если проба полностью не растворяется и в присутствии фтористого натрия или фтористого аммония, то к полученному раствору приливают 30—40 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 50, и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз теплой соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, и столько же раз теплой водой. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 250—500 см^3 и сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Остаток в тигле смачивают водой, прибавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—6 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серного ангидрида. К остатку прибавляют 2 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют плав в 25—30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 4. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

К полученному раствору при перемешивании добавляют 1—2 капли пероксида водорода, разбавляют водой до 50 см^3 и приливают аммиак до появления устойчивого запаха. Нагревают раствор до кипения и оставляют на 10 мин в теплом месте. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз теплым раствором аммиака, разбавленным 1 : 50, фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 2, приливая ее небольшими порциями. Промывают фильтр 4—5 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, затем столько же раз горячей водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору и выпаривают до 25—30 см^3.

4.2.4 При массовой доле ванадия менее 0,02 % раствор, полученный по 4.2.2 или 4.2.3, нагревают до 90—100 °С и проводят восстановление по одному из следующих способов:

Способ 1. К горячему раствору приливают по каплям раствор двухлористого олова Б до обесцвечивания раствора и 1—2 капли в избыток. Обмывают стенки колбы, охлаждают, приливают 5 см^3 раствора хлорной ртути и суспензии окиси ртути, перемешивают и оставляют на 5—7 мин до образования небольшого белого осадка хлористой ртути.

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

Способ 2. К горячему раствору осторожно по каплям при перемешивании прибавляют раствор двухлористого олова Б до соломенно-желтой окраски, затем по каплям раствор треххлористого титана до обесцвечивания и 1—2 капли в избыток. Раствор перемешивают, приливают 5 см^3 хлорной кислоты, разбавленной 1 : 1, снова перемешивают, обмывают стенки колбы водой и охлаждают.

4.2.5 При массовой доле ванадия более 0,02 % раствор, полученный по 4.2.2 или 4.2.3, разбавляют водой до 100 см^3, нагревают до 90—100 °С и проводят восстановление, как указано в 4.2.4 (способ 2), или к нагретому раствору приливают по каплям раствор двухлористого олова Б до обесцвечивания и 0,5 см^3 в избыток. Добавляют по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия до устойчивой светло-желтой окраски и затем снова по каплям раствор двухлористого олова Б (выжидают несколько секунд перед добавлением следующей капли) до исчезновения желтой окраски раствора и 1—2 капли в избыток. Обмывают стенки колбы водой, охлаждают, приливают 5 см^3 хлорной ртути или суспензии окиси ртути, перемешивают и оставляют на 5—7 мин до образования небольшого белого осадка хлористой ртути.

4.2.6 Раствор разбавляют до 200 см^3, добавляют 25 см^3 смеси кислот и 2 см^3 раствора дифениламинсульфоната натрия, перемешивают и сразу титруют раствором двухромовокислого калия до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски.

Для материалов с массовой долей общего железа менее 10 % для титрования используют раствор двухромовокислого калия Б; с массовой долей общего железа более 10 % — раствор двухромовокислого калия А.

4.2.7 Для внесения поправки на содержание общего железа в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Примечание — Если переход окраски индикатора недостаточно четкий, раствор контрольного опыта проводят с добавлением 1 см^3 стандартного раствора железа. Объем раствора двухромовокислого калия, пошедшего на титрование железа в контрольном опыте, находят вычитанием из общего объема титранта объема двухромовокислого калия, соответствующего 1 см^3 стандартного раствора железа.

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю общего железа X_{Fe} в процентах рассчитывают по формуле

$$X_{Fe} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия по железу, г/см^3;

V — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

m — масса навески пробы, г;

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

4.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли общего железа должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2 %

Массовая доля общего железа	Δ	d_2	d_3	d_k	δ
От 0,2 до 0,5 включ.	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02
Св. 0,5 » 1 »	0,06	0,06	0,07	0,07	0,04
» 1 » 2 »	0,08	0,08	0,10	0,10	0,05
» 2 » 5 »	0,10	0,12	0,15	0,12	0,07
» 5 » 10 »	0,20	0,20	0,25	0,25	0,13
» 10 » 25 »	0,30	0,30	0,40	0,40	0,20

5 ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

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

Влияние марганца устраняют добавлением солянокислого гидроксиламина.

5.1 Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 700 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (абсорбциометр).
Тигли платиновые по ГОСТ 6563.
Железо карбонильное, о. с. ч.
Натрий фтористый по ГОСТ 4463 или аммоний фтористый по ГОСТ 4518.
Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.
Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:2, 1:4 и 1:50.
Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:3.
Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.
Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.
Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.
Кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478, раствор 100 г/дм^3.
Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм^3.
Стандартные растворы железа

Раствор А: 0,1000 г железа карбонильного (не менее 99,95 %) растворяют в 50 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:3. Раствор нагревают до удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора А содержит 0,0001 г железа.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора Б содержит 0,00001 г железа.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 Навеску пробы массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой и растворяют в 5 см^3 соляной кислоты при умеренном нагревании. При необходимости раствор фильтруют. К полученному раствору приливают 30—40 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1:50, и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр с остатком промывают 4—5 раз теплой соляной кислотой, разбавленной 1:50, столько же раз теплой водой и отбрасывают.

5.2.2 Разложение труднорастворимых материалов проводят в присутствии 0,5 г фтористого натрия или фтористого аммония.

Если проба полностью не растворяется и в присутствии фтористого натрия или аммония, разложение навески проводят, как указано в 5.2.1. К полученному раствору приливают 30—40 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1:50, и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз теплой соляной кислотой, разбавленной 1:50, и столько же раз теплой водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Остаток в тигле смачивают водой, прибавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—6 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серного ангидрида. К остатку добавляют 2 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют плав в 25—30 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 4. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

Полученный раствор фильтруют через фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтр отбрасывают, а фильтрат присоединяют к основному раствору.

5.2.3 Раствор, полученный по 5.2.1 или 5.2.2, если необходимо, выпаривают до 100—150 см^3, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту анализируемого раствора 10 см^3 при массовой доле железа менее 1 % или 5 см^3 при массовой доле железа более 1 % помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 10 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида, 30 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты и аммиак, разбавленный 1:1, до появления желтой окраски и 5 см^3 в избыток. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность окрашенного раствора определяют на спектрофотометре при длине волны 430 нм или фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 430 —480 нм. В качестве раствора сравнения используют воду.

5.2.4 Для внесения поправки на содержание общего железа в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу общего железа по градуировочному графику.

5.2.5 *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика в семь из восьми мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 и 14,0 см^3 стандартного раствора железа Б, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,00010; 0,00012 и 0,00014 г железа. В каждую колбу приливают по 10 см^3 раствора гидроксиламина гидрохлорида, по 30 см^3 сульфосалициловой кислоты. Затем приливают аммиак, разбавленный 1:1, до появления желтой окраски и 5 см^3 в избыток. Растворы доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность измеряют, как указано в 5.2.3.

Раствор восьмой колбы, не содержащий стандартного раствора железа, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам железа строят градуировочный график.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю общего железа X_{Fe} в процентах рассчитывают по формуле

$$X_{Fe} = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где m_1 — масса железа в объеме раствора, используемого для измерения оптической плотности, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения оптической плотности, г;

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

5.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли железа (общего) указаны в таблице 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ РАСТВОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ АНАЛИЗА

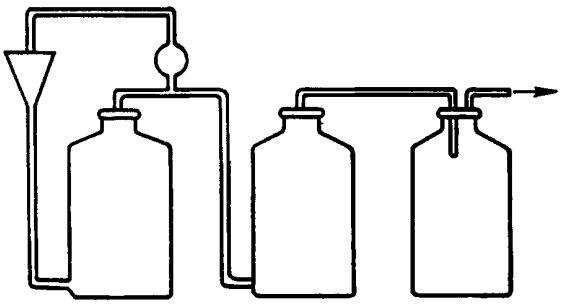
Чтобы избежать попадания в окружающую среду ртути, содержащейся в сточных растворах, образующихся при определении железа, все растворы должны быть собраны и обработаны для удаления из них ртути.

Система, пригодная для очистки растворов, может быть собрана следующим образом.

Три пластмассовых бутыли вместимостью по 10 $дм^3$ соединяют, как показано на рисунке (расширительная камера, включенная в соединительные линии, сводит к минимуму опасность возрастания давления в случае бурной реакции). В первые две бутыли помещают по 3 кг алюминиевых или железных стержней для обеспечения электрохимического выделения ртути. Раствор из третьей бутыли перед сливанием в канализацию направляется в сосуд для нейтрализации.

Шлам с накопленной ртутью периодически удаляется и концентрируется путем декантации перед отправкой на завод по переработке отходов. Алюминиевые или железные стержни заменяют по мере необходимости.

Установка для удаления ртути из сточных растворов



*ПРИЛОЖЕНИЕ Б**
(рекомендуемое)

РУДЫ И КОНЦЕНТРАТЫ МАРГАНЦЕВЫЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОСЛЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ (ИСО 7990—85)

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения общего железа в марганцевых рудах и концентратах:

А — титриметрический после восстановления, применяемый к продуктам с содержанием общего железа от 1 до 25 % (по массе);

Б — спектрофотометрический с сульфосалициловой кислотой, применяемый к продуктам с содержанием общего железа от 0,2 до 2 % (по массе).

Настоящий стандарт применяют совместно с ИСО 4297.

2 Ссылки

ИСО 4296—1—84 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы

ИСО 4296—2—83 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 2. Приготовление проб

ИСО 4297—78 (ГОСТ 22772.0—96) Руды и концентраты марганцевые. Методы химического анализа. Общие правила проведения

3 Метод А. Титриметрический метод после восстановления

3.1 Сущность метода

Разложение легкорастворимых руд обработкой соляной кислотой.

Разложение труднорастворимых руд обработкой соляной кислотой в присутствии фтористого натрия или обработкой соляной кислотой с последующим отделением и доплавлением нерастворимого остатка с пиросернокислым калием, растворение плава в соляной кислоте, осаждение железа, растворение осадка и объединение с основным раствором.

Восстановление железа (III) раствором двухлористого олова (II). Окисление избытка восстановителя раствором хлорной ртути (II). Титрование железа (II) стандартным раствором двухромовокислого калия в присутствии дифениламинсульфоната натрия в качестве индикатора.

4 Реактивы

4.1 Калий пиросернокислый ($K_2S_2O_7$).

4.2 Натрий фтористый (NaF).

4.3 Кислота фтористоводородная плотностью 1,14 г/см^3, 40 %-ный раствор (по массе).

4.4 Кислота соляная плотностью 1,19 г/см^3.

4.5 Кислота соляная, разбавленная 1:2.

4.6 Кислота соляная, разбавленная 1:4.

4.7 Кислота соляная, разбавленная 1:50.

4.8 Кислота серная плотностью 1,84 г/см^3, разбавленная 1:1.

4.9 Смесь серной и ортофосфорной кислот: 150 см^3 серной кислоты (плотностью 1,84 г/см^3) осторожно при перемешивании вливают в 300 см^3 воды. После охлаждения приливают 150 см^3 ортофосфорной кислоты (плотностью 1,70 г/см^3), разбавляют водой до 1 дм^3 и перемешивают.

4.10. Аммиак водный плотностью 0,91 г/см^3, 25 %-ный раствор (по массе).

4.11 Аммиак водный, разбавленный 1:50.

4.12 Водорода пероксид, 30 %-ный раствор (по массе).

4.13 Олово двухлористое (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), раствор 100 г/дм^3.

---

* Применяют при экспортно-импортных поставках.

100 г двухлористого олова (II) растворяют при нагревании в 200 $см^3$ соляной кислоты (4.4) охлаждают, разбавляют водой до 1 $дм^3$, перемешивают и добавляют небольшое количество металлического олова в виде гранул или проволоки.

Раствор хранят в склянке из темного стекла.

4.14 Ртуть (II) хлорная ($HgCl_2$), раствор 50 г/$дм^3$.

4.15 Калий марганцовокислый ($KMnO_4$), раствор 30 г/$дм^3$.

4.16 Калий двухромовокислый, стандартные титрованные растворы:

4.16.1 Раствор А, c ($K_2Cr_2O_7$) = 0,01667 моль/$дм^3$.

Навеску двухромовокислого калия 4,9035 г, перекристаллизованного и высушенного при 140—150 °С, помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$ и растворяют в 100 $см^3$ воды. Переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора соответствует 0,005555 г железа.

4.16.2 Раствор Б, c ($K_2Cr_2O_7$) = 0,00833 моль/$дм^3$.

Навеску двухромовокислого калия 2,4517 г помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$ и растворяют в 100 $см^3$ воды. Переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора соответствует 0,002792 г железа.

4.17 Железо, стандартный раствор, содержащий 5,58 г железа в 1 $дм^3$.

Навеску металлического железа (99,95 % по массе) 5,58 г помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, в горлышко колбы вставляют маленькую воронку. Приливают 110 $см^3$ разбавленной соляной кислоты (4.5) небольшими порциями и нагревают до растворения железа. Охлаждают раствор и окисляют его 5 $см^3$ пероксида водорода (4.12). Нагревают до кипения для разложения пероксида водорода. Охлаждают раствор, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора соответствует 1 $см^3$ стандартного раствора А двухромовокислого калия.

4.18 Дифениламинсульфонат натрия ($C_{12}H_{10}O_3NSNa$), раствор 0,8 г/$дм^3$.

5 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и тигель из платины или аналогичного платинового сплава.

6 Отбор и подготовка проб

Отбор проб марганцевых руд проводят в соответствии с ИСО 4296-1 (см. ГОСТ 15054); приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 15054).

7 Выполнение определения

7.1 Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы, масса которой в зависимости от ожидаемого содержания общего железа должна соответствовать указанной в таблице 1.

Таблица 1

Ожидаемое содержание общего железа, % (по массе)	Масса навески, г
От 1,0 до 10,0 включ.	1,0
Св. 10,0 » 25,0 »	0,5

7.2 Контрольный опыт

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт в присутствии 1 $см^3$ стандартного раствора железа (4.17) (вместо навески).

7.3 Разложение навески

7.3.1 *Для легкорастворимых руд*

Навеску пробы помещают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, смачивают водой и приливают 15 $см^3$ соляной кислоты (4.4). Накрывают колбу часовым стеклом, нагревают, не доводя до кипения, периодически перемешивают до полного разложения навески. Далее поступают в соответствии с 7.4.

7.3.2 *Для труднорастворимых руд*

Навеску пробы помещают в стакан или колбу вместимостью 300 $см^3$, смачивают водой, добавляют 0,5 г фтористого натрия (4.2) и 15 $см^3$ соляной кислоты (4.4).

Накрывают стакан (колбу) часовым стеклом и нагревают почти до кипения для разложения навески. Далее поступают в соответствии с 7.4. В случае неполного растворения пробы разложение проводят следующим образом. Помещают навеску в стакан вместимостью 300 $см^3$, смачивают водой и приливают 15 $см^3$ соляной кислоты (4.4).

Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают почти до кипения для разложения основной массы навески. Приливают 30—40 $см^3$ горячей соляной кислоты (4.7) и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр с нерастворимым остатком промывают 4—5 раз теплой водой. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ и сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 650—700 °С до полного выгорания фильтра. После охлаждения остаток в тигле смачивают водой, прибавляют 3—4 капли серной кислоты (4.8), приливают 5—6 $см^3$ фтористоводородной кислоты (4.3) и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Добавляют 2 г пиросернокислого калия (4.1), закрывают тигель крышкой и сплавляют при 600—700 °С до получения прозрачного плава. После охлаждения помещают тигель с плавом в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют плав в 25—30 $см^3$ соляной кислоты (4.6). Тигель с крышкой удаляют из стакана и обмывают водой.

К раствору при перемешивании прибавляют 1—2 капли пероксида водорода (4.12), разбавляют водой до 50 $см^3$ и приливают раствор аммиака (4.10) до появления устойчивого запаха. Нагревают раствор до кипения и оставляют стоять 10 мин в теплом месте.

После того как осадок отстоится, его отфильтровывают на быстрофильтрующий фильтр и промывают 4—5 раз горячим раствором аммиака (4.11). Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты (4.3), приливая ее небольшими порциями. Промывают фильтр 4—5 раз горячей соляной кислотой (4.7) и 4—5 раз горячей водой. Полученный раствор присоединяют в основному раствору и выпаривают до 25—30 $см^3$.

7.4 Восстановление

7.4.1 *Для руд, содержащих менее 0,02 % (по массе) ванадия*

Полученный раствор нагревают до 90—100 °С, обмывают стенки колбы горячей соляной кислотой (4.7), сразу же добавляют при перемешивании раствор двухлористого олова (II) (4.13) до обесцвечивания и в избыток 1—2 капли.

Обмывают стенки колбы водой, перемешивают раствор вращательными движениями и охлаждают холодной водой. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавляют 5 $см^3$ раствора хлорной ртути (II) (4.14). При этом должен образоваться небольшой белый осадок хлористой ртути (I). Если осадок не образуется или его образуется слишком много и он окрашен в темный цвет металлической ртутью, анализ следует повторить.

7.4.2 *Для руд, содержащих более 0,02 % (по массе) ванадия*

Раствор, полученный в соответствии с 7.3, разбавляют водой до 100 $см^3$, нагревают до 90—100 °С и добавляют при перемешивании раствор двухлористого олова (II) (4.13) до обесцвечивания и в избыток 0,5 $см^3$.

Добавляют по каплям при перемешивании раствор марганцовокислого калия (4.15) до устойчивой светло-желтой окраски и снова по каплям при перемешивании раствор двухлористого олова (II) до исчезновения желтой окраски раствора и в избыток 1—2 капли.

Обмывают стенки колбы водой, перемешивают раствор вращательными движениями и охлаждают холодной водой. К охлажденному до комнатной температуры раствору добавляют 5 $см^3$ раствора хлорной ртути. При этом должен образоваться небольшой белый осадок хлористой ртути (I). Если осадок не образуется или его образуется много и он окрашен в темный цвет металлической ртутью, анализ следует повторить.

7.5 Титрование

Раствор, полученный в соответствии с 7.4, выдерживают 5 мин, разбавляют водой до 200 $см^3$, добавляют 25 $см^3$ смеси серной и ортофосфорной кислот (4.9) и 2 $см^3$ индикатора дифениламинсульфоната натрия (4.15), перемешивают и сразу же титруют раствором двухромовокислого калия до перехода зеленой окраски раствора в фиолетово-синюю.

Для руд, содержащих менее 5 % (по массе) общего железа, используют для титрования раствор Б (4.16.2) двухромовокислого калия; для руд, содержащих более 5 % (по массе) общего железа, используют для титрования раствор А двухромовокислого калия (4.16.1).

8 Выражение результатов

8.1 Расчет

Содержание общего железа W_{Fe}, выраженное в процентах по массе, рассчитывают по формуле

$$W_{Fe} = \frac{C(V_1 - V_2) \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия по железу, г/$см^3$;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, $см^3$;

V_2 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного

опыта (за вычетом объема раствора А или Б двухромовокислого калия, соответствующего 1 $см^3$ стандартного раствора железа), $см^3$;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета железа на его содержание в сухом материале.

8.2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в таблице 2.

Таблица 2

Содержание общего железа, % (по массе)	Допускаемые расхождения, % (по массе)	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 1,0 до 2,5 включ.	0,10	0,09
Св. 2,5 » 5,0 »	0,15	0,12
» 5,0 » 10,0 »	0,25	0,20
» 10,0 » 25,0 »	0,35	0,30

9 Метод Б. Спектрофотометрический метод с сульфосалициловой кислотой

9.1 Сущность метода

Разложение легкорастворимых руд обработкой соляной кислотой. Разложение труднорастворимых руд обработкой соляной кислотой в присутствии фтористого натрия или обработкой соляной кислотой с последующим отделением и доплавлением нерастворимого остатка с пиросернокислым калием, растворение плава в соляной кислоте и объединение с основным раствором.

Спектрофотометрическое определение в присутствии сульфосалициловой кислоты и солянокислого гидроксиламина при длине волны 430 нм.

10 Реакции

Метод основан на взаимодействии железа и сульфосалициловой кислоты в щелочной среде (pH от 8 до 12) с образованием окрашенного комплекса. Влияние марганца устраняется солянокислым гидроксиламином.

11 Реактивы

11.1 Натрий фтористый (NaF).

11.2 Калий пиросернокислый ($K_2S_2O_7$).

11.3 Кислота фтористоводородная плотностью 1,14 $г/см^3$.

11.4 Кислота соляная плотностью 1,19 $г/см^3$.

11.5 Кислота соляная, разбавленная 1:4.

11.6 Кислота соляная, разбавленная 1:50.

11.7 Кислота серная плотностью 1,84 $г/см^3$, разбавленная 1:1.

11.8 Аммиак водный плотностью 0,91 $г/см^3$, разбавленный 1:1.

11.9 Гидроксиламин гидрохлорид, раствор 100 $г/дм^3$.

11.10 Кислота сульфосалициловая ($C_7H_6O_6S \cdot 2H_2O$), раствор 100 $г/дм^3$.

11.11 Железо, стандартные растворы:

11.11.1 Раствор А, содержащий 0,1000 г железа в 1 $дм^3$.

Навеску металлического железа (чистота 99,25 % по массе) 0,1000 г растворяют в 50 $см^3$ азотной кислоты плотностью 1,40 $г/см^3$, разбавленной 1:3. Нагревают раствор до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,1000 мг железа.

11.11.2 Раствор Б, содержащий 0,0100 г железа в 1 $дм^3$.

10 $см^3$ раствора А (11.11.1) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,0100 мг железа.

12. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

12.1 Тигель из платины или аналогичного ей по свойствам платинового сплава.

12.2 Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, пригодный для измерения при 430 нм.

13 Отбор и подготовка проб

Отбор проб марганцевых руд проводят в соответствии с ИСО 4296-1 (см. ГОСТ 16598); приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

14 Выполнение определения

14.1 Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 0,2 г.

14.2 Разложение навески

14.2.1 *Для легкорастворимых руд*

Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой и растворяют в 5 см^3 соляной кислоты (11.4). Приливают 30—40 см^3 соляной кислоты (11.6) и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр промывают 4—5 раз соляной кислотой (11.6) и 4—5 раз горячей водой. Фильтр отбрасывают. Далее поступают в соответствии с 14.2.3.

14.2.2 *Для труднорастворимых руд*

Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой, добавляют 0,5 г фтористого натрия (11.1) и растворяют в 5 см^3 соляной кислоты (11.6), отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр промывают 4—5 раз соляной кислотой (11.6) и 4—5 раз горячей водой. Фильтр отбрасывают. Далее поступают в соответствии с 14.2.3.

В случае неполного растворения пробы разложение проводят следующим образом. Навеску пробы помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают водой и растворяют в 5 см^3 соляной кислоты (11.4). Приливают 30—40 см^3 горячей соляной кислоты (11.6) и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр промывают 4—5 раз соляной кислотой (11.6) и 4—5 раз горячей водой. Сохраняют фильтрат в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 600—700 °С до полного выгорания фильтра. После охлаждения остаток в тигле смачивают водой, добавляют 3—4 капли серной кислоты (11.7), 5—6 см^3 фтористоводородной кислоты (11.3) и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Добавляют 2 г пиросернокислого калия (11.2), закрывают тигель крышкой и сплавляют при 600—700 °С до получения прозрачного плава. После охлаждения помещают тигель с плавом в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют плав в 25—30 см^3 соляной кислоты (11.5). Тигель с крышкой удаляют из стакана и обмывают водой.

Полученный раствор фильтруют через фильтр средней плотности и промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтр отбрасывают, а фильтрат присоединяют к основному раствору.

14.2.3 *Анализируемый раствор*

Если необходимо, раствор, полученный в соответствии с 14.2.1 или 14.2.2, выпаривают примерно до 150 см^3, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

14.3 Контрольный опыт

Параллельно с анализируемой пробой через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

14.4 Градуировка

14.4.1 *Подготовка растворов для градуировочного графика*

В девять мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают из бюретки последовательно 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0 см^3 стандартного раствора железа Б, что соответствует 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12 и 0,14 мг железа.

14.4.2 *Получение окрашенного комплекса*

Добавляют 10 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина (11.9), перемешивают и приливают 30 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты (11.10). Добавляют раствор аммиака (11.8) до появления устойчивой желтой окраски и 5 см^3 в избыток. Добавляют водой до метки и перемешивают.

14.4.3 *Спектрофотометрическое измерение*

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 430 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм или любой другой, позволяющей работать в оптимальной области оптических плотностей. В качестве раствора сравнения применяют воду.

14.4.4 *Построение градуировочного графика*

По найденным значениям оптической плотности (за вычетом оптической плотности нулевого градуировочного раствора) и соответствующим им содержаниям железа строят градуировочный график.

14.5 Определение

14.5.1 *Получение окрашенного комплекса*

Отбирают аликвоту анализируемого раствора 10 $см^3$ при содержании железа менее 1 % (по массе) или 5 $см^3$ при содержании железа более 1 %(по массе) и помещают ее в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$.

Далее поступают, как указано в 14.4.2

14.5.2 Спектрофотометрическое измерение — по 14.4.3.

15 Выражение результатов

15.1 Расчет

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание железа по градуировочному графику.

Содержание общего железа W_{Fe}, выраженное в процентах по массе, рассчитывают по формуле

$$W_{Fe} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2 \cdot 1000} \cdot K,$$

где m_1 — масса общего железа, найденная по градуировочному графику, мг;

m_2 — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания общего железа на содержание его в сухом материале.

15.2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в таблице 3.

Таблица 3

Содержание общего железа, % (по массе)	Допускаемые расхождения, % (по массе)	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,03
Св. 0,40 » 1,0 »	0,07	0,06
» 1,0 » 2,0 »	0,10	0,09

УДК 622.341.2 : 543.06 : 006.354 МКС 73.060 А39 ОКСТУ 0730

Ключевые слова: руды марганцевые, концентраты марганцевые, агломераты марганцевые, железо общее, испытание

Редактор *Т.С. Шеко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 11.02.98. Подписано в печать 26.05.98. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,43. Тираж 225 экз. С459. Зак. 303.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
лиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru