УДК 622.345-15 : 546.78.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения содержания вольфрама

Tin concentrates. Methods for the determination of wolframe trioxide content

ГОСТ 22221.2—76

Взамен ГОСТ 13180—67

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 2 ноября 1976 г. № 2484 срок действия установлен

с 01.01. 1978 г.
до 01.01. 1983 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на оловянные концентраты всех марок и устанавливает фотоколориметрический и весовой методы определения содержания вольфрама.

Стандарт полностью соответствует рекомендации СЭВ РС 4137—73.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22221.0—76.

2. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД (при содержании вольфрама до 5%)

Метод основан на восстановлении вольфрама в солянокислом растворе, образовании роданистого комплекса и фотометрировании окрашенного раствора.

При содержании в пробе молибдена свыше 0,25% его определяют из того же раствора, что и вольфрам, и в результате анализа вносят поправку.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр;

тигли железные, не содержащие вольфрама, хрома, ванадия и молибдена;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67, разбавленную 2 : 1 и 1 : 1;

кислоту серную по ГОСТ 4204—66, разбавленную 1 : 2;

gost.e-ecolog.ru

кислоту винную (виннокаменную кислоту) по ГОСТ 5817—69, раствор концентрации 250 г/л;

аммоний роданистый по ГОСТ 3768—64, раствор концентрации 250 г/л;

натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66 и раствор концентрации 20 г/л;

натрия перекись;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76;

титан треххлористый (раствор) по ГОСТ 311—70; 1%-ный свежеприготовленный раствор; готовят следующим образом: 1 мл 15%-ного раствора треххлористого титана доливают разбавленной 1 : 1 соляной кислотой до 15 мл;

формалин, 40%-ный раствор;

тиомочевину по ГОСТ 6344—73, раствор концентрации 100 г/л;

медь сернокислую по ГОСТ 4165—68, раствор концентрации 20 г/л;

трехокись вольфрама;

стандартный раствор вольфрама; готовят следующим образом: 0,1261 г трехокиси вольфрама, свежепрокаленной при 800°С, растворяют в 100 мл раствора едкого натра в мерной колбе вместимостью 1000 мл, доливают до метки этим же раствором и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг вольфрама;

ангидрид молибденовый;

стандартный раствор молибдена; готовят следующим образом: 0,15 г молибденового ангидрида растворяют в 100 мл раствора едкого натра в мерной колбе вместимостью 1000 мл, доливают до метки этим же раствором и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,1 мг молибдена.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески концентрата, вместимость мерных колб и аликвотная часть раствора в зависимости от содержания вольфрама указаны в табл. 1.

Таблица 1

Содержание вольфрама, %	Масса навески, г	Вместимость мерных колб, мл	Аликвотная часть раствора, мл
До 0,1	1	100	20
Св. 0,1 „ 0,5	0,5	100	10
„ 0,5 „ 1	0,5	250	10
„ 1 „ 1,5	0,5	250	5
„ 1,5 „ 3	0,25	250	5
„ 3 „ 5	0,25	500	5

2.2.2. Навеску концентрата помещают в фарфоровый тигель и прокаливают при 650—700°С в течение 20—30 мин. Остывшую навеску переносят в железный тигель, добавляют 2 г едкого натра и нагревают на краю открытой муфельной печи или на электроплитке до полного обезвоживания и расплавления щелочи. Содержимое тигля слегка охлаждают, прибавляют 3—4 г перекиси натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 700—750°С. Плав охлаждают и выщелачивают в 80 мл воды. Если раствор окрашен в зеленый цвет, приливают 5—6 капель перекиси водорода и кипятят в течение 3—5 мин. Если в растворе заметен фиолетовый оттенок, вызванный наличием меди, прибавляют несколько капель формалина и кипятят в течение 5—7 мин.

Раствор с осадком после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью, указанной в табл. 1, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют через плотный сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

Отбирают от раствора аликвотную часть, указанную в табл. 1, в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают раствор едкого натра до объема 20 мл, затем 2,5 мл раствора роданистого аммония, 20 мл разбавленной 2 : 1 соляной кислоты, перемешивают и тщательно охлаждают. Далее по каплям приливают раствор треххлористого титана до появления желтовато-зеленой окраски раствора и оставляют на 2—3 мин. К раствору еще приливают 10 капель раствора треххлористого титана, доливают водой до метки и перемешивают.

Во избежание длительных интервалов в последовательном прибавлении реактивов одновременно следует обрабатывать не более пяти-шести проб.

Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 410 нм и кювету с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Содержание вольфрама устанавливают по градуировочному графику.

2.2.3. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 50 мл отмеривают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 2 и 3 мл стандартного раствора вольфрама, приливают раствор едкого натра до объема 20 мл и далее продолжают анализ, как указано в п. 2.2.2. Для построения градуировочного графика берут среднее арифметическое результатов трех измерений оптической плотности каждого раствора.

По полученным средним значениям оптической плотности растворов и известным содержаниям вольфрама строят градуировочный график.

2.2.4. При содержании молибдена в оловянных концентратах свыше 0,25% для его определения в мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают от того же раствора, что и для определения содержания вольфрама, аликвотную часть 10 мл, приливают 2,5 мл винной кислоты и нейтрализуют по лакмусу разбавленной 1 : 2 серной кислотой, приливая ее в избыток 8 мл. Раствор охлаждают и последовательно при перемешивании приливают 2 мл сернокислой меди, 6 мл тиомочевины, 2,5 мл роданистого аммония, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 457 нм и кювету с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Содержание молибдена устанавливают по градуировочному графику.

2.2.5. Для построения градуировочного графика для молибдена в мерные колбы вместимостью по 50 мл отмеривают бюреткой 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мл стандартного раствора молибдена, приливают по 10 мл раствора едкого натра и далее проводят анализ, как указано в п. 2.2.4.

По полученным средним значениям оптической плотности растворов и известным содержаниям молибдена строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Содержание вольфрама (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \left(\frac{m}{m_1} - \frac{m_2 \cdot 0{,}015}{m_3} \right) \cdot 100,$$

где m — масса вольфрама, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения вольфрама, г;

m_2 — масса молибдена, найденная по градуировочному графику, г;

m_3 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения молибдена, г;

0,015 — значение величины, на которую повышается содержание вольфрама от каждого процента содержания молибдена.

2.3.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать значений величин, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Содержание вольфрама, %	Допускаемое расхождение, %
До 0,1	0,02
Св. 0,1 до 0,5	0,05
„ 0,5 „ 1	0,1
„ 1 „ 2	0,15
„ 2 „ 3	0,2
„ 3 „ 5	0,25

3. ВЕСОВОЙ МЕТОД (при содержании вольфрама свыше 4%)

Метод основан на выделении трехокиси вольфрама из сернокислого раствора при помощи бета-нафтохинолина после разложения навески спеканием с углекислым натрием. При содержании молибдена в оловянном концентрате свыше 0,2% его определяют в осадке трехокиси вольфрама фотоколориметрическим методом и в результат анализа вносят поправку.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр;

кислоту серную по ГОСТ 4204—66, разбавленную 1 : 1 и 1 : 2;

кислоту винную (виннокаменную кислоту) по ГОСТ 5817—69, раствор концентрации 250 г/л;

аммиак водный по ГОСТ 3760—64, разбавленный 1 : 1 и 1 : 10;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

аммоний роданистый по ГОСТ 3768—64, раствор концентрации 250 г/л;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63;

натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66, растворы концентрации 20 и 100 г/л;

калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332—76;

магний хлористый по ГОСТ 4209—67, раствор концентрации 100 г/л;

медь сернокислую по ГОСТ 4165—68, раствор концентрации 20 г/л;

тиомочевину по ГОСТ 6344—73, раствор концентрации 100 г/л;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) по ГОСТ 10816—64, 0,1%-ный раствор;

бета-нафтохинолин, раствор концентрации 20 г/л; готовят следующим образом: 20 г реактива помещают в стакан вместимостью 700 мл, приливают 500 мл теплой воды и по каплям разбавленную 1 : 1 серную кислоту до полного растворения. Раствор фильт-

руют через тампон из ваты, доливают водой до объема 1000 мл и перемешивают;

промывную жидкость; готовят следующим образом: 15 мл раствора бета-нафтохинолина доливают водой до объема 1000 мл;

ангидрид молибденовый;

стандартный раствор молибдена; готовят, как описано в п. 2.1.1.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску оловянного концентрата массой 0,5—1 г (в зависимости от содержания вольфрама) помещают в фарфоровый тигель на уплотненный слой мелконарезанной фильтровальной бумаги и прокаливают в муфельной печи в течение 15 мин вначале при 400—500°С, а затем при 650—700°С. Содержимое тигля охлаждают, растирают стеклянным пестиком, перемешивают с 4-кратным количеством безводного углекислого натрия, уплотняют путем легкого постукивания дна тигля о стол и покрывают слоем 1—1.5 г углекислого натрия. Снова помещают тигель в муфель и спекают при 750—800°С в течение 40 мин. Спек охлаждают, переносят в стакан вместимостью 300 мл, приливают 150 мл воды и кипятят до полного разрушения спека. Содержимое стакана охлаждают и медленно при перемешивании приливают 10 мл раствора хлористого магния. Раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через двойной плотный сухой фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают 200 мл фильтрата в стакан вместимостью 400 мл и подкисляют по метиловому оранжевому по каплям разбавленной 1 : 1 серной кислотой, приливая в избыток 3—4 капли. Раствор кипятят до удаления углекислоты, охлаждают до 60—70°С, приливают 15 мл раствора бета-нафтохинолина и перемешивают. Раствор отстаивают до полной коагуляции осадка, затем фильтруют через плотный беззольный фильтр и осадок на фильтре промывают 2—3 раза промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором производилось осаждение, прибавляют 1 г хлористого аммония, 30 мл разбавленного 1 : 1 аммиака и нагревают до растворения осадка (длительного нагревания следует избегать, так как при этом может выпасть осадок). Полученный раствор фильтруют от остатков фильтра, которые промывают разбавленным 1 : 1 аммиаком. Фильтрат нагревают для удаления основной части аммиака и подкисляют по метиловому оранжевому разбавленной 1 : 1 серной кислотой, приливая ее по каплям. Добавив в избыток 3—4 капли разбавленной 1 : 1 серной кислоты, доливают объем раствора до 100 мл, приливают 10 мл раствора бета-нафтохинолина и перемешивают. Раствору дают отстояться до полной коагуляции осадка, фильтруют через плотный беззольный фильтр и осадок на фильтре промывают 8—10 раз промывной жидкостью.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют, прокаливают при 800°С, охлаждают и взвешивают.

3.2.2. Для определения содержания молибдена в осадке трехокиси вольфрама последний помещают в платиновую чашку, перемешивают с 4—5 г углекислого калия-натрия и сплавляют при 750°С. Плав выщелачивают горячей водой, нагревают до растворения солей, нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу вместимостью 100 мл. Раствор доливают до метки колбы водой и перемешивают.

От раствора отбирают аликвотную часть 25 мл в мерную колбу вместимостью 50 мл, приливают 2,5 мл раствора винной кислоты и далее анализ продолжают, как указано в пп. 2.2.4 и 2.2.5.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Содержание вольфрама (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \left(\frac{m}{m_1} - \frac{m_2 \cdot 1,5003}{m_3}\right) \cdot 0,793 \cdot 100,$$

где m — масса осадка трехокиси вольфрама после прокаливания, г;

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения вольфрама, г;

m_2 — масса молибдена в осадке трехокиси вольфрама, найденная по калибровочной кривой, г;

m_3 — масса осадка трехокиси вольфрама, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для определения молибдена, г;

1,5003 — коэффициент пересчета молибдена на трехокись молибдена;

0,793 — коэффициент пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам.

3.3.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значений величин, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Содержание вольфрама, %	Допускаемое расхождение, %
От 4 до 5	0,2
Св. 5 „ 10	0,25
„ 10 „ 30	0,3

Изменение № 1 ГОСТ 22221.2—76 Концентраты оловянные. Методы определения содержания вольфрама

Постановление Государственного комитета СССР по стандартам от 20.12.82 № 4905 срок введения установлен

с 01.04.83

По всему тексту стандарта заменить единицу измерения: мл на $см^3$.

Пункт 1.1 изложить в новой редакции: «1.1. Общие требования к методам анализа — по СТ СЭВ 314—76 и ГОСТ 22221.9—78».

Раздел 1 дополнить пунктами — 1.2—1.4: «1.2. Требования безопасности — по нормативно-технической документации, утвержденной в установленном порядке.

1.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) состава оловянных концентратов: ГСО 1284-79 — ГСО 1286-79, ГСО 1288—79, ГСО 1290—79, ГСО 1291—79.

Стандартные образцы анализируют одновременно с исследуемой пробой с тем же числом параллельных определений.

Отклонение среднего воспроизведенного значения содержания трехокиси вольфрама в стандартном образце от аттестованного значения, обозначенного в свидетельстве на него, не должно превышать половины допускаемых расхождений, установленных стандартом.

1.4. Допускается применение других методов, не уступающих по точности указанным в стандарте.

При разногласиях в оценке качества химический состав оловянных концентратов должен определяться по методам, установленным стандартом».

Стандарт дополнить разделом — 1*а*:

«1а. **Подготовка к анализу**

1а.1. Подготовка к анализу — по ГОСТ 22221.1—76».

Пункт 2.1.1. Заменить ссылки: ГОСТ 3118—67 на ГОСТ 3118—77, ГОСТ 4204—66 на ГОСТ 4204—77, ГОСТ 5817—69 на ГОСТ 5817—77, ГОСТ 4328—66 на ГОСТ 4328—77, ГОСТ 311—70 на ГОСТ 311—78, ГОСТ 4165—68 на ГОСТ 4165—78;

пятый абзац после слов «разбавленную 1:2» дополнить словами: «и 1:9»;

седьмой абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 3768—64»;

восьмой абзац. Заменить слова: «натрия гидрат окиси» на «натрия гидроокись»;

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.2—76)

пункт 2.1.1 после слов «водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929—76» дополнить абзацами:

«цинк гранулированный по ГОСТ 3640—79;

ртуть металлическая по ГОСТ 4658—73;

амальгама цинка; готовят следующим образом: 5 гранул цинка металлического помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ металлической ртути и 20 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:9. Содержимое стакана перемешивают, подогревают до температуры 70—80 °С и охлаждают до комнатной температуры. Раствор серной кислоты сливают, жидкую амальгаму цинка отделяют от амальгамированных гранул и помещают в полиэтиленовый сосуд с плотно закрывающейся крышкой»;

одиннадцатый абзац изложить в новой редакции: «титан треххлористый (раствор) по ГОСТ 311—78; 1%-ный свежеприготовленный раствор; готовят следующим образом: 1 $см^3$ 15%-ного раствора треххлористого титана помещают в полиэтиленовый сосуд, в котором находится амальгама цинка, доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до 15 $см^3$ и встряхивают в течение двух минут».

Пункт 3.1.1. Заменить ссылки: ГОСТ 4204—66 на ГОСТ 4204—77, ГОСТ 5817—69 на ГОСТ 5817—77, ГОСТ 3760—64 на ГОСТ 3760—79, ГОСТ 83—63 на ГОСТ 83—79, ГОСТ 4328—66 на ГОСТ 4328—77, ГОСТ 4209—67 на ГОСТ 4209—77, ГОСТ 4165—68 на ГОСТ 4165—78; исключить слова: «по ГОСТ 3768—64».

(ИУС № 3 1983 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 22221.2—76 Концентраты оловянные. Методы определения содержания вольфрама

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.06.87 № 2862

Дата введения 01.01.88

Наименование стандарта и по всему тексту заменить слово: «содержание» на «массовая доля».

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1722.

По всему тексту стандарта заменить единицу: л на $дм^3$.

Вводная часть. Второй абзац исключить.

Пункт 1.1. Заменить ссылку: СТ СЭВ 314—76 на ГОСТ 27329—87.

Пункт 2.1. Одиннадцатый, двенадцатый абзацы; пункт 3.1.1. Четырнадцатый абзац. Заменить единицу концентрации: % на «раствор массовой доли, %».

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.2—76)

Пункт 2.1.1. Одиннадцатый абзац изложить в новой редакции: «титан треххлористый (раствор) по ГОСТ 311—78; отбирают 1 $см^3$ раствора, содержащего 15 г треххлористого титана в 100 $см^3$ раствора, в полиэтиленовый сосуд, в котором находится амальгама цинка, доливают разбавленной 1:1 соляной кислоты до 15 $см^3$ и встряхивают в течение двух минут».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции (кроме табл. 2): «2.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2».

Пункт 3.1.1. Четырнадцатый абзац. Исключить слова: «по ГОСТ 10816—64».

Пункт 3.3.2 изложить в новой редакции (кроме табл. 3): «3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3».

(ИУС № 11 1987 г.).

gost.e-ecolog.ru