МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

Издание официальное

БЗ 11—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.343-15:546.22.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Методы определения серы

Copper concentrates.
Methods for determination of sulphur

ГОСТ 15934.8—80*

Взамен ГОСТ 15934.8—70

ОКСТУ 1733

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.04.80 № 1981 дата введения установлена

01.07.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (11-12—94)

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает гравиметрический метод определения массовой доли общей серы и титриметрический метод определения массовой доли сульфидной серы от 10 до 40 %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 27329—87.

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0—81 и ГОСТ 26100—84.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕЙ СЕРЫ

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

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Аппарат Киппа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:100.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:25.

Барий хлористый по ГОСТ 4108—72, раствор 20 г/дм^3.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, раствор 100 г/дм^3.

Двуокись углерода.

Метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) раствор 1 г/дм^3.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Натрия перекись.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 10 г/дм^3, подкисленный азотной кислотой.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74.

Смесь для сплавления: смешивают перекись натрия и углекислый натрий в соотношении 1:1.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

* *Переиздание (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., феврале 1995 г. (ИУС 7—85, 4—95)*

Бромная смесь: смешивают 200 см^3 брома и 300 см^3 четыреххлористого углерода. Хранят в вытяжном шкафу в посуде с притертой пробкой.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску медного концентрата массой 0,5—1 г перемешивают в железном тигле с десятикратным количеством смеси для сплавления и сверху покрывают 0,5 г той же смеси. Тигель ставят на 10—15 мин на край муфеля при открытой дверце, затем перемещают его в более нагретую часть муфеля, закрывают дверцу и сплавляют содержимое тигля при температуре 650—750 °С до получения однородного плава, имеющего красный цвет.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, содержащий 100—150 см^3 теплой воды, и выщелачивают плав, накрыв стакан покровным стеклом. Тигель вынимают и обмывают водой над стаканом. Если раствор окажется окрашенным, прибавляют несколько капель перекиси водорода. Раствор вместе с осадком помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты и пропускают из аппарата Киппа ток двуокиси углерода в течение 10—15 мин. При содержании свинца в пробе до 0,2 % раствор двуокисью углерода не насыщают.

Содержимое колбы охлаждают, разбавляют 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.

Аликвотную часть фильтрата 100 см^3 помещают в фарфоровую чашку, приливают 10 см^3 соляной кислоты и выпаривают раствор досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще два раза. Сухой остаток растворяют в 3—5 см^3 соляной кислоты, приливают 50—60 см^3 горячей воды и нагревают раствор до кипения, фильтруют через фильтр средней плотности и промывают раствором соляной кислоты (1:99) до отрицательной реакции на ион сульфата с раствором хлористого бария.

Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и нейтрализуют аммиаком до щелочной реакции по метиловому оранжевому, а затем до кислой реакции соляной кислотой. Разбавляют до 300 см^3 водой, приливают 5 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, 2—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 5—7 мин и оставляют раствор с осадком на теплом месте плиты на 2—3 ч или до следующего дня.

Раствор отфильтровывают через плотный фильтр, стараясь не переносить осадок на фильтр. В колбу с осадком приливают 25—30 см^3 горячей воды, протирают стенки колбы кусочком фильтра и переносят на фильтр. Промывают 10—12 раз горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на ион хлора с раствором азотнокислого серебра.

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

2.2.2. При кислотном разложении навеску концентрата массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, добавляют 0,2 г хлористого натрия, приливают 10 см^3 бромной смеси, накрывают стакан покровным стеклом и оставляют без нагревания на 15—20 мин. Затем осторожно, небольшими порциями приливают 10—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 5—7 см^3 раствора соляной кислоты (1:1), нагревают 2—3 мин, приливают 50—70 см^3 воды и кипятят 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 (1:99). Фильтрат с промывными водами собирают в колбу вместимостью 500 см^3. Объем раствора должен быть 250—300 см^3. Приливают 2—5 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина, накрывают колбу стеклом, нагревают до кипения и кипятят 5—7 мин. Далее продолжают анализ, как указано в п. 2.2.1.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 0{,}1374 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка сернокислого бария, г;

0,1374 — коэффициент пересчета сернокислого бария на серу;

m — масса навески концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.2—2.3.1. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

2.3.2. Расхождения результатов двух параллельных определений и двух результатов анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Массовая доля серы, %	Допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений	результатов анализа
Св. 10 до 15 включ.	0,25	0,4
» 15 » 20 »	0,3	0,5
» 20 » 30 »	0,4	0,7
» 30 » 35 »	0,5	0,8
» 35 » 40 »	0,7	1,0

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87 не реже одного раза в три месяца.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ СЕРЫ

Метод основан на сжигании навески концентрата при температуре 850—880 °С с поглощением выделяющейся двуокиси серы перекисью водорода и титровании образовавшейся кислоты раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Установка для сжигания серы (см. чертеж), в которую входят:

- печь трубчатая электрическая типа J СУОЛ 0,25.2,5/14К по ОСТ 16.0.801.397—87 или другого типа, обеспечивающая температуру нагрева до 900 °С;
- склянка Тищенко СПТ по ГОСТ 25336—82 для очистки воздуха от примесей сернистого и углекислого газов, влаги. Колонку в нижней части наполняют безводным хлористым кальцием, в верхней — кусочками гидроокиси натрия;
- лодочки фарфоровые № 2 по ГОСТ 9147—80. Лодочки предварительно прокаливают при температуре 850—900 °С в течение 1 ч. Использованные лодочки при последующем применении кипятят в растворе соляной кислоты (1:1), промывают водой, сушат и прокаливают при температуре 1000 °С.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, раствор 5:95.

Кислота янтарная по ГОСТ 6341—75.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 1:10.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор 0,5 моль/дм^3.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 0,5 моль/дм^3.

Фенолфталеин, раствор в спирте 0,1 г/дм^3.

Феноловый красный по ГОСТ 4599—73, раствор в спирте 1 г/дм^3.

Метиловый красный.

Основной метиленовый голубой хлоргидрат.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Смесь индикаторов: 0,131 г метилового красного смешивают с 0,081 г метиленового голубого в мерной колбе вместимостью 100 см^3, приливают в колбу 60 см^3 спирта, растворяют смесь при перемешивании, разбавляют водой до метки и перемешивают.

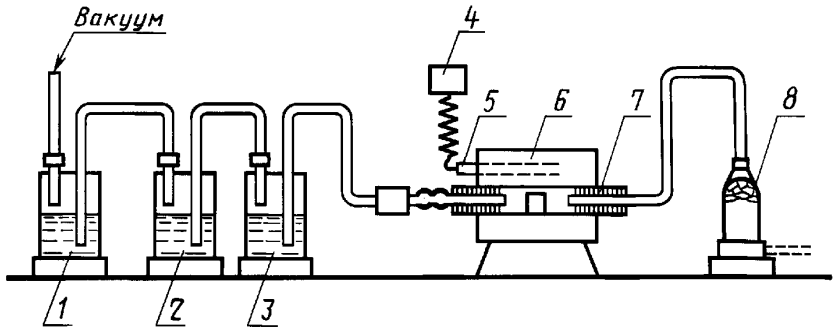
Кальций хлористый безводный.

3.2. Проведение анализа

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.2.1. *Подготовка к анализу*

Установку проверяют на герметичность. Для этого в поглотительную склянку 6 в полностью собранной установке наливают 25 см^3, в склянки 7 и 8 по 10—15 см^3 раствора перекиси водорода, нейтрализованного титрованным раствором гидроокиси калия или натрия до изменения окраски раствора из желтой в красную. Это количество гидроокиси не учитывают. Для проверки герметичности нижнее отверстие колонки 1 закрывают пробкой и включают водоструйный насос или вакуумнасос. Если в поглотительных склянках 6—8 вначале проскакивают пузырьки воздуха, а затем их выделение прекращается, это указывает на герметичность установки.



1—3 — склянки Дрекселя поглотительные; *4* — терморегулятор; *5* — термопара; *6* — печь трубчатая, электрическая, типа J СУОЛ 0,25.2,5/14К; *7* — лодочки фарфоровые; *8* — склянка Тищенко СПТ, в нижней части — безводный хлористый кальций, в верхней — кусочки гидроокиси натрия

3.2.2. *Установка титра раствора гидроокиси калия*

Отбирают три навески янтарной кислоты по 1—1,25 г и помещают их в бюксы, сушат в сушильном шкафу при температуре (100±5) °С до постоянной массы. Затем навески помещают в конические колбы вместимостью 200 см^3 и растворяют в 25—50 см^3 воды. Прибавляют 3—4 капли фенолфталеина и титруют раствором гидроокиси калия до появления неисчезающего розового окрашивания.

Коэффициент поправки к титру вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0{,}04134},$$

где m — масса навески янтарной кислоты, г;

V — объем раствора гидроокиси калия, израсходованный на титрование навески, см^3;

0,04134 — масса янтарной кислоты, соответствующая 1 см^3 точно 0,5 моль/дм^3 раствора гидроокиси калия.

Титр раствора гидроокиси калия, выраженный в граммах серы на 1 см^3 раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{16 \cdot 0{,}5 \cdot K}{1000},$$

где K — коэффициент поправки к титру.

Титр раствора гидроокиси натрия — по ГОСТ 444—75.

3.2.3. *Проведение анализа*

Навеску медного концентрата массой 0,5 г помещают ровным слоем в фарфоровую лодочку. В поглотительный сосуд наливают 40—50 см^3 раствора перекиси водорода, 2—3 капли индикатора или смеси индикаторов и нейтрализуют титрованным раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия.

Лодочку при помощи металлической проволоки с загнутым концом помещают в печь для сжигания, трубку быстро закрывают пробкой и сжигают навеску в токе воздуха при температуре 850—880 °С в течение 15—17 мин. По окончании сжигания раствор из поглотительных склянок сливают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, промывают 2—3 раза водой и титруют образовавшуюся кислоту раствором гидроокиси калия или натрия в присутствии индикатора или смеси индикаторов до изменения окраски раствора.

3.2.4. *Обработка результатов*

Массовую долю сульфидной серы (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},$$

где T — титр раствора гидроокиси калия или натрия по сере, г/см^3;

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

m — масса навески концентрата, г.

Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, приведенных в таблице п. 2.3.

Контроль правильности результатов анализа — по п. 2.3.3.

При разногласиях в оценке массовой доли серы применяют гравиметрический метод с кислотным разложением навески концентрата.

3.2.1—3.2.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

Разд. 4. **(Исключен, Изм. № 1).**

Редактор *В.Н.Копысов*
Технический редактор *Л.А.Кузнецова*
Корректор *В.И.Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.04.99. Подписано в печать 18.05.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,57.
Тираж 112 экз. С 2847. Зак. 424.

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

gost.e-ecolog.ru