УДК 622.343-15:546.87.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Методы определения висмута

Copper concentrates
Methods for determination of bismuth

ГОСТ 15934.12—80*

Взамен
ГОСТ 15934.12—70

ОКСТУ 1733

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 апреля 1980 г. № 1981 срок введения установлен

с 01.07.81

Проверен в 1985 г. Постановлением Госстандарта № 1074 от 15.04.85 срок действия продлен

до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает фотометрические методы определения массовой доли висмута от 0,001 до 0,5%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по СТ СЭВ 314—76.

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

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

Разд. 2. **(Исключен. Изм. № 1).**

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА

(в виде соединения его с тиомочевиной)

Метод основан на образовании окрашенного соединения висмута с тиомочевиной. Висмут от мешающих определению элементов отделяют осаждением его с коллектором — фосфатом титана.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

** Переиздание (апрель 1985 г.) с Изменением № 1 утвержденным в апреле 1985 г. Пост. № 1068 от 15.04.85 (ИУС 7—85)*

gost.e-ecolog.ru

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:20 и 1:99.

Перекись водорода по ГОСТ 3772—74, свежеприготовленный раствор 50 г/дм³.

Метиловый фиолетовый, индикатор, водный раствор 2 г/дм³.

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

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 200 г/дм³ (профильтрованный).

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 2 г/дм³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор 100 г/дм³.

Висмут марки ВиО по ГОСТ 10928—75.

Стандартные растворы висмута:

раствор А: 0,1000 г висмута растворяют при слабом нагревании в 30 см³ азотной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,1 мг висмута;

раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Применяют свежеприготовленный раствор. 1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг висмута.

Титана двуокись.

Азотнокислый раствор титана (IV): 0,5 г двуокиси титана сплавляют в платиновой чашке (тигле) с 4—5 г пиросульфата калия. Охлажденный плав выщелачивают 100 см³ холодной разбавленной 1:9 азотной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 90 см³ концентрированной азотной кислоты и доливают водой до метки. 1 см³ раствора содержит 1 мг двуокиси титана.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Смесь для растворения фосфата титана: смешивают 25 см³ азотной кислоты, 20 см³ перекиси водорода и 55 см³ воды. Применяют свежеприготовленный раствор.

Гидроксиламин сернокислый по ГОСТ 7298—79.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску концентрата массой 0,2—2 г (масса висмута не должна превышать 1 мг) помещают в высокий стакан вместимостью 300 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты и кипятят (выпавший осадок хлорида свинца не мешает дальнейшему ходу анализа).

Приливают 15 см³ смеси 3:1 соляной и азотной кислоты и упаривают раствор досуха. Затем приливают 5 см³ азотной кислоты и дважды упаривают досуха. К сухому остатку приливают 5 см³

азотной кислоты, раствор нагревают, обмывают стенки стакана 50 см³ воды, перемешивают и кипятят 5—10 мин.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на плотный фильтр, собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см³. Стакан и фильтр с осадком промывают разбавленной 1:20 азотной кислотой. Общий объем раствора с промывными водами не должен превышать 70—80 см³.

Фильтрат нейтрализуют разбавленным аммиаком до начала выпадения гидроокиси железа, прибавляют 0,5—1 г сернокислого гидроксиламина и кипятят раствор несколько минут для восстановления железа (о чем можно судить по изменению цвета раствора).

К охлажденному раствору прибавляют 5 см³ азотнокислого раствора титана (IV), 2 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония и 1 каплю метилового фиолетового. Индикатор прибавляют непосредственно перед нейтрализацией. Если окраска исчезнет, то добавляют еще несколько капель индикатора.

Вводят по каплям разбавленный аммиак до начала перехода окраски раствора в сине-фиолетовый цвет. Если раствор имеет собственную окраску (присутствие меди), то наблюдают за изменением цвета пены, образующейся на поверхности раствора при его энергичном перемешивании.

Разбавляют раствор горячей водой до 400 см³, нагревают до кипения и кипятят 3—5 мин. Раствор должен иметь pH 2,3—2,8. Величину pH проверяют с помощью индикаторной бумаги и в случае необходимости добавляют азотную кислоту или аммиак.

Раствор с осадком оставляют на 4 ч (лучше на ночь), отфильтровывают осадок на фильтр средней плотности, промывают стакан и фильтр 3—4 раза холодным раствором хлористого аммония и фильтрат отбрасывают. Помещают воронку с осадком над стаканом вместимостью 100 см³. Обмывают стенки стакана, в котором проводили осаждение, 10 см³ смеси для растворения фосфата титана, а затем растворяют осадок на фильтре.

Промывают стакан и фильтр горячей разбавленной 1:99 азотной кислотой (на фильтре не должно оставаться желтых пятен). Общий объем фильтрата должен составлять 25—30 см³. Стакан закрывают часовым стеклом и кипятят раствор до исчезновения желтой окраски и уменьшения объема до 8—10 см³. Если после 30-минутного кипячения желтая окраска не исчезает, то вводят несколько кристаллов сернокислой меди. После обесцвечивания раствора его не следует долго кипятить. Если образуется осадок, добавляют несколько капель перекиси водорода и 1—1,5 см³ азотной кислоты. Если раствор обесцветился быстро, а его еще надо упаривать, то добавляют одну каплю перекиси водорода.

Раствор охлаждают, приливают 5 см³ раствора винной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, при-

ливают 10 см³ раствора тиомочевины, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре со светофильтром с максимумом светопропускания 440 нм в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, приготовленный следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 5 см³ раствора винной кислоты, 4 см³ азотной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см³ раствора тиомочевины и доливают до метки водой (при анализе концентрата, содержащего значительные количества свинца, прибавляют 5 см³ раствора тиомочевины, учитывая это и при построении градуировочного графика).

Содержание висмута в миллиграммах определяют по градуировочному графику.

Параллельно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.2.2. Для построения градуировочного графика 1 (при содержании висмута до 0,5 мг) в пять мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеривают 2, 4, 6, 7 и 8 см³ стандартного раствора Б. В другие пять колб отмеривают 1, 2, 3, 4 и 5 см³ стандартного раствора А. Во все колбы приливают по 5 см³ раствора винной кислоты, по 4 см³ разбавленной 1:1 азотной кислоты, по 10 см³ раствора тиомочевины, доливают до меток водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 440 нм и кювету с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 50 мм.

3.2.3. Для построения градуировочного графика 2 (при содержании висмута 0,5—1,0 мг) в пять колб вместимостью по 50 см³ отмеривают 5, 6, 7, 8, 10 см³ стандартного раствора А. Добавляют винную кислоту, азотную, разбавленную 1:1, тиомочевину в тех же количествах, как и при построении градуировочного графика 1. Оптическую плотность растворов измеряют в кювете с оптимальной толщиной поглощающего свет слоя раствора 10 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор, приготовленный, как указано в п. 3.1.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Св. 0,002 до 0,005 включ	0,001
» 0,005 » 0,01 »	0,002
» 0,01 » 0,03 »	0,005
» 0,03 » 0,05 »	0,01
» 0,05 » 0,1 »	0,015

3.3.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—81 не реже одного раза в полгода.

3.3.2—3.3.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА С ЙОДИСТЫМ КАЛИЕМ

Метод основан на образовании окрашенного комплекса ионов висмута с йодистым калием после предварительного отделения висмута от меди осаждением его аммиаком в присутствии коллектора — железа. Для восстановления железа и оставшейся меди используют аскорбиновую кислоту.

4.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, раствор 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 1:1.

Кислота аскорбиновая, раствор 200 г/дм^3.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, раствор 200 г/дм^3.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74, раствор 400 г/дм^3.

Олово двухлористое по ГОСТ 36—78, раствор 200 г/дм^3.

Висмут по ГОСТ 10928—75.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор 10 г/дм^3.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76.

Стандартные растворы висмута.

Раствор А. Навеску висмута массой 1 г растворяют в 30—35 см^3 азотной кислоты при слабом нагревании. После растворения навески раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 1 мг висмута.

Раствор Б. Отбирают 5 см³ раствора А и помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,02 мг висмута.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Масса навески медного концентрата, вместимость мерной колбы и объем аликвотной части раствора в зависимости от массовой доли висмута приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля висмута, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см³	Объем аликвотной части раствора, см³
От 0,001 до 0,002	2	—	Используется весь фильтрат
Св. 0,002 » 0,008	1	—	То же
» 0,008 » 0,02	0,5	—	»
» 0,02 » 0,04	0,2	—	»
» 0,04 » 0,08	0,1	—	»
» 0,08 » 0,1	0,2	100	20
» 0,1 » 0,3	0,2	100	10
» 0,3 » 0,5	0,2	100	5

Навеску медного концентрата массой, указанной в табл. 2, помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, смачивают водой и приливают 30—50 см³ азотной кислоты, закрывают стеклом и выдерживают без нагревания до прекращения выделения окислов азота. Снимают стекло, приливают 10—15 см³ соляной кислоты и 10—15 см³ раствора серной кислоты (1:1) и нагревают до выделения паров серной кислоты. Нагревание продолжают еще в течение 5—7 мин.

Охлаждают содержимое колбы, приливают 50—70 см³ воды и нагревают раствор до кипения. Вновь охлаждают и затем фильтруют через фильтр средней плотности, собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, промывают осадок на фильтре 3—4 раза водой. Фильтр с осадком отбрасывают. Для дальнейшего анализа в зависимости от массовой доли висмута используют весь раствор или его аликвотную часть.

Весь раствор или аликвотную часть, указанную в табл. 2, помещают в коническую колбу вместимостью 250 –300 см³, приливают только к аликвотной части 10—12 см³ раствора серной кислоты (1:1), разбавляют водой до 100 см³, нагревают раствор до кипения и приливают аммиак до полного выделения гидроокисей и еще 2—3 см³. Раствор с осадком оставляют на 10—15 мин при температуре 70—80 °С. Затем фильтруют через быстрофильтрующий фильтр и промывают 5—6 раз горячей водой. Смывают осадок струей воды в колбу, в которой проводили осаждение, добавляют

10—15 см³ раствора соляной кислоты (1:1), разбавляют водой до 100 см³ и нагревают до кипения. Приливают аммиак до выделения гидроокисей, фильтруют осадок через тот же фильтр и промывают 5—6 раз горячей водой. Затем осадок растворяют на фильтре в 10—15 см³ раствора соляной кислоты (1:1), промывают фильтр 3—4 раза горячей водой.

Раствор в колбе нагревают до растворения осадка и выпаривают затем до 20—25 см³. К горячему раствору прибавляют 5 см³ раствора винной кислоты и по каплям раствор двухлористого олова до обесцвечивания раствора и еще 1 см³. Добавляют немного фильтробумажной массы, нагревают до кипения и оставляют на 5—10 мин при температуре 70—80 °С до коагуляции осадка селена и теллура, который затем фильтруют через плотный фильтр и промывают 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают, а фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора винной кислоты, перемешивают и оставляют на 7—10 мин. Затем приливают 3 см³ раствора йодистого калия и 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 420 нм и кювету с толщиной слоя 50 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу висмута определяют по градуировочному графику.

4.2.2. Для построения градуировочного графика в пять стаканов из шести вместимостью по 100 см³ помещают 1, 2, 3, 4, 5, см³ стандартного раствора Б висмута. Добавляют по 5 капель раствора хлорного железа, 15 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и восстанавливают железо двухлористым оловом до обесцвечивания раствора. Приливают по 5 см³ раствора винной кислоты, 3 см³ раствора йодистого калия, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее продолжают анализ как описано в п. 4 2.1.

По полученным данным строят градуировочный график.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю висмута (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где m_1 — масса висмута, найденная по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г.

4.3.2. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля висмута, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Св. 0,001 до 0,002 включ.	0,0005
» 0,002 » 0,005 »	0,001
» 0,005 » 0,01 »	0,002
» 0,01 » 0,03 »	0,005
» 0,03 » 0,05 »	0,01
» 0,05 » 0,1 »	0,015
» 0,1 » 0,5 »	0,05

4.3.3. Контроль правильности результатов анализа — по п. 3.3.3.

4.3.4. При разногласиях в оценке массовой доли висмута применяют фотометрический метод с йодистым калием (раздел 4).

Разд. 4 **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru