

КОНЦЕНТРАТЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения содержания вольфрама

Tin concentrates. Methods for
the determination of wolfram
trioxide contentГОСТ
22221.2-76Взамен
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;

тиглы 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;

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;

треокись вольфрама;

стандартный раствор вольфрама; готовят следующим образом: 0,1261 г треокиси вольфрама, свежепрокаленной при 800°C, 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 прокалывают при 650—700°C 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°C. 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 трехокси 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 трехокси вольфрама фотоколориметрическим методом и в результате 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;
- метилловый 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°C, а затем при 650—700°C. 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°C 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°C, 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°C, охлаждают и взвешивают.

3.2.2. Для определения содержания молибдена в осадке трехокси вольфрама последний помещают в платиновую чашку, перемешивают с 4—5 г углекислого калия-натрия и сплавляют при 750°C. 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 трехокси вольфрама после прокаливания, г;

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

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

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

1,5003 — коэффициент пересчета молибдена на трехокись молибдена;

0,793 — коэффициент пересчета трехокси 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

По всему тексту стандарта заменить единицу измерения: мл на см³.

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 трехокси 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 — 1а:

«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 гидроксид»;

(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 см³, добавляют 10 см³ металлической ртути и 20 см³ 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»;

одинадцатый абзац изложить в новой редакции: «титан треххлористый (раствор) по ГОСТ 311-78; 1%-ный свежеприготовленный раствор; готовят следующим образом: 1 см³ 15%-ного раствора треххлористого титана помещают в полиэтиленовый сосуд, в котором находится амальгама цинка, доливают разбавленной 1:1 соляной кислотой до 15 см³ 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».

Копия 353

Изменение № 2 ГОСТ 2221.2-76 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 2221.2-76)

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.).