



ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ ОЛОВЯННЫЕ

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 22221.0-76—ГОСТ 22221.8-76

Издание официальное



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СТАНДАРТОВ
СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
Москва

ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ ОЛОВЯННЫЕ

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

ГОСТ 22221.0-76—ГОСТ 22221.8-76

Издание официальное

МОСКВА — 1977

РАЗРАБОТАНЫ Центральным научно-исследовательским институтом оловянной промышленности (ЦНИИОлово)

Директор Е. В. Гуляхин

Руководитель темы Л. В. Мищенко

Исполнители: О. А. Руденко, В. С. Мешкова, Н. М. Гришаева, Т. И. Костина

ВНЕСЕНЫ Министерством цветной металлургии СССР

Зам. министра В. С. Устинов

ПОДГОТОВЛЕНЫ К УТВЕРЖДЕНИЮ Всесоюзным научно-исследовательским институтом стандартизации (ВНИИС)

Директор А. В. Гличев

УТВЕРЖДЕНЫ И ВВЕДЕНЫ В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного стандарта Совета Министров СССР от 2 ноября 1976 г. № 2484

КОНЦЕНТРАТЫ ОЛОВЯННЫЕ

Метод определения содержания олова

Tin concentrates. Method for
the determination of tin content

ГОСТ

22221.1—76

Взамен
ГОСТ 13171—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 объемный йодометрический метод определения содержания олова.

Метод основан на восстановлении олова (IV) алюминием в солянокислом растворе с последующим растворением металлического олова в избытке соляной кислоты и титровании олова (II) раствором йода.

Разложение навески и отделение мешающих примесей производят путем обжига или обработки навески азотной кислотой с последующим сплавлением с перекисью натрия или путем спекания ее со смесью цинкового порошка и хлористого аммония с выщелачиванием спека соляной кислотой.

Вольфрам отделяют при помощи желатина в присутствии коллатора — кремниевой кислоты.

Стандарт полностью соответствует рекомендации СЭВ РС 4136—73.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:

электропечь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 900°C;

тигли фарфоровые высотой не менее 30 мм по ГОСТ 9147—73;
тигли железные;
затвор Геккеля;
штатив для тиглей (см. чертеж);
кислоту соляную по ГОСТ 3118—67 и разбавленную 3:2, 1:5
и 1:19;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—67;
натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66, рас-
твор концентрации 20 г/л;

алюминий металлический, не ниже 99,9% в виде пластинок
или стружек; перед употреблением алюминий промывают рас-
твором едкого натра концентрации 20 г/л, затем водой и разбав-
ленной 1:19 соляной кислотой;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 5.1624—72 и раствор концен-
трации 50 г/л;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;
натрий двууглекислый по ГОСТ 4201—66, насыщенный рас-
твор;

натрий кремнекислый по ГОСТ 4239—66, раствор concentra-
ции 20 г/л;

натрия перекись;
натрий хлористый по ГОСТ 4233—66;
крахмал растворимый по ГОСТ 10163—76, свежеприготовлен-
ный раствор концентрации 10 г/л;

желатин пищевой по ГОСТ 11293—65, свежеприготовленный
раствор концентрации 10 г/л;

калий йодистый по ГОСТ 4232—74;
кобальт хлористый по ГОСТ 4525—68, раствор концентрации
10 г/л;

порошок цинковый по ГОСТ 12601—76, марки ПЦ0, ПЦ1 или
ПЦ2;

смесь для спекания; готовят следующим образом: 50 г цинко-
вого порошка и 5 г хлористого аммония растирают отдельно в
сухой ступке до исчезновения комков. Порошки соединяют и рас-
тирают в ступке до равномерного смешивания;

олово по ГОСТ 860—75, марки О1 или ОВЧ;

йод по ГОСТ 4159—64, 0,02 или 0,05 н. раствор: 40 г йодистого
калия и 2,6 или 6,5 г йода помещают в мерную колбумести-
мостью 1000 мл, приливают несколько капель воды, перемешивая
до полного растворения йода. Раствор доливают до метки водой
и перемешивают. Раствор переливают в склянку из темного
стекла.

Титр раствора устанавливают по олову через 10—15 сут после
приготовления.

Для этого 0,1—0,12 г олова в виде тонкой мелконарезанной фольги помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 30 мл соляной кислоты и 2—3 мл раствора хлористого кобальта.

Растворение навески проводят без нагревания. Далее приливают 150 мл воды, вносят 2 г алюминия и продолжают анализ, как описано в п. 3.1. Время восстановления при этом не должно быть менее 90 мин.

Для варианта определения содержания олова, при котором разложение навески осуществляется путем спекания со смесью цинкового порошка с хлористым аммонием, титр раствора устанавливают следующим образом: навеску олова массой 0,1—0,12 г в виде тонкой мелко нарезанной фольги помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 20 мл соляной кислоты и 2—3 мл раствора хлористого кобальта. Растворение навески проводят без нагревания (раствор 1). Параллельно в фарфоровый тигель помещают 5—6 г смеси для спекания и нагревают в муфельной печи, как указано в п. 3.3. Тигель с содержимым охлаждают, помещают в колбу вместимостью 250 мл, приливают 50 мл разбавленной 3:2 соляной кислоты и растворяют спек, как указано в п. 3.3 (раствор 2).

Полученные растворы объединяют, приливая раствор 2 к раствору 1.

К объединенному раствору приливают 60 мл воды, добавляют 2—3 г алюминия и далее поступают, как указано в п. 3.3. Время восстановления при этом не должно быть менее 90 мин.

Титр раствора йода (T) по олову вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где m — масса навески олова, г;

V — объем раствора йода, израсходованный на титрование олова, мл.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Для оловянных концентратов любой марки

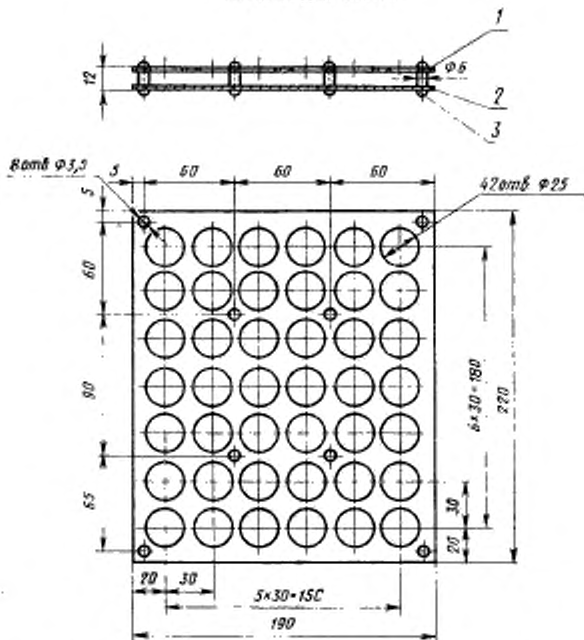
3.1.1. Навеску оловянного концентрата массой 0,25—0,5 г помещают в фарфоровый тигель, обжигают при температуре 400—500°C в течение 20—30 мин, охлаждают и переносят в стакан вместимостью 300 мл. Приливают 10 мл азотной кислоты и содержимое стакана выпаривают досуха.

К остатку приливают 3—5 мл азотной кислоты и повторяют выпаривание. Нерастворимый остаток прокалывают, охлаждают, приливают 5 мл азотной кислоты, 2 г азотнокислого аммония, 100 мл горячей воды и содержимое стакана нагревают до кипения.

ния. Полученный раствор с осадком оставляют на 12 ч. После отстаивания раствор фильтруют через плотный фильтр, содержащий фильтробумажную массу, количественно переносят осадок на фильтр, и промывают 4—5 раз раствором азотнокислого аммония. Осадок с фильтром переносят в железный тигель, слегка подсушивают и озоляют при 500—600°C.

Содержимое тигля охлаждают, смешивают с шести-восьмикратным количеством перекиси натрия, покрывают сверху еще 1—1,5 г перекиси натрия и нагревают в муфельной печи вначале на переднем крае муфеля, затем, передвигая тигель в более горячую зону печи, прокаливают при 700—750°C до получения однородного плава вишнево-красного цвета. Слегка остывший тигель с помощью железных щипцов осторожно опускают на несколько секунд в стакан с холодной водой так, чтобы уровень воды был на 5—7 мм ниже края тигля, при этом с тигля спадает образовавшаяся окалина. Освобожденный от окалины тигель помеща-

Штатив для тиглей



1—фиксатор тиглей; 2—основание; 3—соединительная стойка.

ют в стакан вместимостью 400 мл и приливают 50 мл воды. После разложения плава тигель вынимают и обмывают горячей водой, подкисленной разбавленной 1:19 соляной кислотой. Содержимое стакана охлаждают и при непрерывном перемешивании приливают соляную кислоту в количестве, необходимом для растворения гидроокисей, и избыток 20—25 мл. Окалину отфильтровывают через тампон из ваты и промывают вату горячей разбавленной 1:5 соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды собирают в колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до объема раствора 150 мл и прибавляют 1,5—2 г алюминия. Восстановление ведут при температуре 30—40°C.

После исчезновения окраски железа (III) оставляют раствор на 40—60 мин (не менее 60 мин при содержании олова в концентрате свыше 50%), следя за тем, чтобы в растворе присутствовал металлический алюминий.

Процесс восстановления при выстаивании раствора должен проходить таким образом, чтобы пузырьки газа пронизывали весь раствор. Если с течением времени реакция замедляется, приливают 3—5 мл соляной кислоты и продолжают восстановление.

Выделившуюся губку олова и остатки алюминия растворяют, приливая 30 мл соляной кислоты и 10 капель раствора хлористого кобальта и нагревая раствор до слабого кипения.

Кипение поддерживают до полного растворения губки олова и алюминия, следя за тем, чтобы в растворе вплоть до полного закипания находился небольшой избыток алюминия.

После окончания растворения губки олова и алюминия колбу закрывают пробкой с затвором Геккеля, заполненным раствором двууглекислого натрия, и содержимое колбы охлаждают в проточной воде до температуры не выше 20°C. В затвор Геккеля по мере необходимости доливают раствор двууглекислого натрия. После охлаждения убирают затвор, добавляют 3—5 мл свежеприготовленного раствора крахмала и титруют олово 0,02 или 0,05 н. раствором йода до появления исчезающей бледно-синей окраски.

3.1.2. Если навеска концентрата содержит более 15 мг вольфрама, к охлажденному раствору после выщелачивания плава водой, полученному согласно п. 3.1.1, приливают при непрерывном помешивании соляную кислоту в количестве, необходимом для растворения гидроокисей, и избыток 30—40 мл. Далее приливают 10 мл раствора кремниекислого натрия, 10 мл раствора желатина, перемешивают и оставляют при 60—70°C до полной коагуляции осадка, периодически помешивая содержимое стакана стеклянной палочкой.

Осадок отфильтровывают через тампон из фильтробумажной массы, промывают 4—5 раз горячей разбавленной 1:19 соляной кислотой.

Фильтрат и промывные воды собирают в колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до объема 200 мл, прибавляют 1,5—2 г алюминия и далее анализ проводят, как указано в п. 3.1.1.

3.2. Для концентратов при содержании меди и мышьяка не более 10 мг каждого во взятой навеске

3.2.1. Навеску концентрата массой 0,25—0,5 г помещают в фарфоровый тигель и обжигают при 400—600°C в течение 20—30 мин. Содержимое тигля охлаждают, переносят в железный тигель и смешивают с шести-восьмикратным количеством перекиси натрия. Содержимое тигля нагревают в муфельной печи вначале на переднем крае муфеля, затем, передвигая тигель в более горячую зону печи, прокаливают при 700—750°C до получения однородного плава вишнево-красного цвета. Далее анализ проводят, как указано в п. 3.1.1.

Если в навеске содержится более 15 мг вольфрама, ее обжигают в фарфоровом тигле, сплавляют с перекисью натрия в железном тигле и далее анализ продолжают, как указано в п. 3.1.2.

3.3. Для концентратов при содержании не более 20 мг меди во взятой навеске

3.3.1. На дно фарфорового тигля помещают 2—3 г смеси для спекания, затем навеску концентрата массой 0,25—0,5 г и присыпают еще 2—3 г смеси.

При содержании в пробе сульфидов, примесей органического характера, а также при анализе концентратов, обработанных флотационными реагентами, навеску анализируемой пробы помещают на дно фарфорового тигля, вносят вместе со штативом для тиглей в муфельную печь и обжигают при 400—500°C в течение 20—30 мин при открытой двери муфельной печи. Затем муфель закрывают, температуру поднимают до 550—600°C и продолжают обжиг в течение 10 мин. Тигель охлаждают и прибавляют 5—6 г смеси для спекания.

Содержимое тигля тщательно перемешивают стеклянной палочкой и уплотняют легким постукиванием дна тигля о стол. Сверху присыпают 1—1,5 г цинкового порошка, 2—3 г хлористого натрия, распределяя последний равномерным слоем толщиной 3—5 мм. Тигель помещают в штатив, вносят в муфельную печь, нагретую до 600—700°C, и проводят спекание в течение 15—20 мин, поднимая температуру до 750—800°C.

Тигель выдерживают при указанной температуре 5 мин, охлаждают и помещают в колбу вместимостью 500 мл. Приливают 80 мл разбавленной 3:2 соляной кислоты, 2—3 мл раствора хлористого кобальта, накрывают колбу часовым стеклом и оставляют до прекращения бурной реакции. По окончании реакции содержимое колбы подогревают до 70—80°C и выдерживают при этой темпе-

ратуре 5—7 мин, следя за тем, чтобы раствор не закипел. Колбу снимают с плиты, дают раствору остыть до комнатной температуры и вновь повторяют операцию подогревания. Содержимое колбы охлаждают до 30—40°C, приливают 60 мл воды, вводят 1,5—2 г алюминия и выдерживают в течение 30—60 мин (60 мин — при содержании олова в пробе более 50%), следя за тем, чтобы в растворе присутствовал металлический алюминий. Восстановление ведут в условиях, при которых исключено ускоренное растворение алюминия и разогревание раствора (температура не должна превышать 30—40°C).

Выделившуюся губку олова и остатки алюминия растворяют, приливая 30 мл соляной кислоты и нагревая содержимое колбы до слабого кипения, которое поддерживают до полного растворения губки олова и алюминия. Если реакция растворения идет бурно, нагревание прекращают на некоторое время. Необходимо следить за тем, чтобы в растворе вплоть до полного закипания находился небольшой избыток алюминия.

После окончания растворения губки олова и алюминия колбу закрывают пробкой с затвором Геккеля, заполненным раствором двууглекислого натрия, и содержимое колбы охлаждают в проточной воде до температуры не выше 20°C. В затвор Геккеля по мере необходимости доливают раствор двууглекислого натрия. Затем затвор снимают, прибавляют 0,5 г йодистого калия, приливают 3—5 мл свежеприготовленного раствора крахмала и титруют олово раствором йода до появления не исчезающей бледно-синей окраски.

Если в растворе после выщелачивания спека присутствует темный осадок в количествах, затрудняющих конец титрования, поступают следующим образом: раствор после выщелачивания спека охлаждают и фильтруют через помещенный в отверстие воронки тампон из фильтробумажной массы в колбу вместимостью 500 мл.

Воронку перед фильтрованием промывают 2—3 раза разбавленной 1:5 соляной кислотой. После фильтрования колбу и осадок промывают 6—7 раз разбавленной 1:5 соляной кислотой.

К фильтрату прибавляют 1,5—2 г алюминия и проводят восстановление, растворение губки и титрование, как описано выше.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Содержание олова (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где T — титр 0,02 или 0,05 н. раствора йода, вычисленный по олову;

V — объем раствора йода, израсходованный на титрование, мл;

m — масса навески, г.

4.2. Допускаемое расхождение между наиболее отличающимися результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значений величин, указанных в таблице.

Содержание олова, %		Допускаемые расхождения, %
До 10		0,2
Св. 10	До 20	0,3
„ 20	„ 25	0,35
„ 25	„ 30	0,4
„ 30	„ 40	0,5
„ 40	„ 50	0,55
„ 50	„ 60	0,6
„ 60		0,65

Изменение № 1 ГОСТ 22221.1-76 Концентраты оловянные. Метод определения содержания олова

Постановлением 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 см³.
Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 22221.0-76 на СТ СЭВ 314-76.

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.1-76)

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 1291-79.

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

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.1-76)

Отклонение среднего воспроизведенного значения содержания олова 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 методу, установленному стандартом.

Пункт 2.1. Заменить ссылки: ГОСТ 3118-67 на ГОСТ 3118-77, ГОСТ 4461-67 на ГОСТ 4461-77, ГОСТ 4328-66 на ГОСТ 4328-77, ГОСТ 4201-66 на ГОСТ 4201-79, ГОСТ 4239-66 на ГОСТ 4239-77, ГОСТ 4233-66 на ГОСТ 4233-77, ГОСТ 11293-65 на ГОСТ 11293-78, ГОСТ 4525-68 на ГОСТ

(Продолжение см. стр. 70)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.1-76)

4525-77, ГОСТ 4159-64 на ГОСТ 4159-79, ГОСТ 5.1624-72 на ГОСТ 22867-77;

десятый абзац изложить в новой редакции: «алюминий металлический марок А99, А97, А95 по ГОСТ 11069-74 или ГОСТ 11070-74 в виде пластинок или в виде стружки».

Стандарт дополнить разделом — 2а:

«2а. Подготовка к анализу»

2а.1. Проба оловянного концентрата, используемая для проведения анализа, должна быть измельчена до размера частиц, не превышающего 0,071 мм.

Пункт 3.1.1. Третий абзац. Заменить слова: «прибавляют 1,5—2 г алюминия» на «прибавляют 2—3 г алюминия».

(ИУС № 3 1983 г.)

Контр. экз.

Изменение № 2 ГОСТ 22221.1—76 Концентраты оловянные. Метод определения содержания олова

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. Пятый абзац исключить.

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

Пункт 2.1. Третий абзац. Заменить ссылку: ГОСТ 9147—73 на ГОСТ 9147—80;

(Продолжение изменения к ГОСТ 22221.1—76)

двадцать, четвертый абзац. Заменить слова: «0,02 или 0,05 н. раствор» на «раствор концентрации 0,02 или 0,05 моль/ дм^3 »;

двадцать, шестой абзац. Заменить значение: 30 мл на 20—30 см^3 ;

двадцать, шестой, двадцать, восьмой абзацы. Заменить значения: 0,1—0,12 г на 0,08—0,12 г, 500 мл на 250—500 см^3 ;

двадцать, седьмой абзац. Заменить значение: 150 мл на 80—150 см^3 ;

двадцать, восьмой абзац. Заменить значение: 20 мл на 20—30 см^3 .

Пункт 3.1.1. Восьмой абзац. Заменить слова: «0,02 или 0,05 н. раствором йода» на «раствором концентрации 0,02 или 0,05 моль/ дм^3 ».

Пункт 4.1. Формула. Экспликация. Заменить слова: «0,02 или 0,05 н. раствора йода» на «раствора йода концентрации 0,02 или 0,05 моль/ дм^3 ».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции (кроме таблицы): «4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в таблице».

(ИУС № 11 1987 г.).