ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

КОЛЧЕДАН СЕРНЫЙ ФЛОТАЦИОННЫЙ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ГОСТ 444—75

Е

Издание официальное

БЗ 4—97

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 622.366.12:006.354 Группа А56

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОЛЧЕДАН СЕРНЫЙ ФЛОТАЦИОННЫЙ

Технические условия

Flotation pyrite. Specifications

ГОСТ 444—75

ОКП 17 6932

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт распространяется на флотационный серный колчедан, изготовляемый для нужд народного хозяйства и для экспорта и получаемый при флотации пиритсодержащих руд цветных металлов и серного колчедана хвостохранилищ обогатительных фабрик.

Флотационный серный колчедан используется для производства серной кислоты, сернистого ангидрида, элементарной серы в химической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. МАРКИ И ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1а. Флотационный серный колчедан должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

1.1. В зависимости от массовой доли сульфидной серы устанавливается пять марок флотационного серного колчедана: КСФ-0, КСФ-1, КСФ-2, КСФ-3, КСФ-4.

1.2. По физико-химическим показателям флотационный серный колчедан должен соответствовать нормам, указанным в табл. 1.

Таблица 1

Наименование показателей	Нормы для марок				
	КСФ-0	КСФ-1	КСФ-2	КСФ-3	КСФ-4
1. Внешний вид	Сыпучий порошок Не допускаются инородные включения (куски породы, руды, дерева, бетона, металла и др.)				
2. Содержание сульфидной серы, %, не менее	50	48	45	42	38
3. Суммарное содержание свинца и цинка, %, не более	Не нормируется	1	1	1	1
4. Содержание мышьяка, %, не более	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
5. Содержание фтора, %, не более	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
6. Содержание влаги, %, не более	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
7. Массовая доля хлора, %, не более	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Примечания:

1. По согласованию с потребителем допускается поставка флотационного серного колчедана с суммарной массовой долей свинца и цинка более 1 %; в колчедане марки КСФ-0 суммарная массовая доля свинца и цинка устанавливается по согласованию с потребителем.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Е

© Издательство стандартов, 1975
© ИПК Издательство стандартов, 1998
Переиздание с Изменениями

2. **(Исключен, Изм. № 1).**

3. Допускается по согласованию между изготовителем и потребителем с 15 апреля до 1 октября поставлять серный флотационный колчедан с массовой долей влаги не более 8 % или устанавливать сроки его поставки с указанной массовой долей влаги в зависимости от климатических зон расположения предприятий.

4. **(Исключен, Изм. № 2).**

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

1.3. **(Исключен, Изм. № 3).**

1.4. Массовая доля зерен крупнее 2 мм во флотационном серном колчедане не допускается. По требованию потребителя определяется, но не нормируется содержание фракции минус 0,05 мм.

1.5. Коды ОКП флотационного серного колчедана приведены в табл. 1а.

Таблица 1а

Наименование продукта	Код ОКП
Колчедан серный флотационный марок:	
КСФ-0	17 6932 0005
КСФ-1	17 6932 0006
КСФ-2	17 6932 0007
КСФ-3	17 6932 0008
КСФ-4	17 6932 0009

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1а. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1а.1. Пыль серного колчедана, содержащая двуокись кремния, по ГОСТ 12.1.005 относится к веществам 4-го класса опасности.

Попадая в организм человека через органы дыхания, пыль серного колчедана может вызвать фиброз легочной ткани.

1а.2. Предельно допустимая концентрация кремнеземсодержащей пыли при содержании в ней двуокиси кремния от 2 до 10 % в воздухе рабочей зоны производственных помещений — 4 мг/м^3 по ГОСТ 12.1.005.

1а.3. Серный флотационный колчедан пожаровзрывобезопасен.

1а.4. Производственные, складские помещения и лаборатория, в которых проводится работа с серным колчеданом, должны быть оснащены приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021, обеспечивающей состояние воздушной среды в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

Контроль за состоянием воздушной среды проводят по ГОСТ 12.1.005 и в сроки, утвержденные в установленном порядке.

1а.5. При проведении анализа серного колчедана должны соблюдаться требования нормативно-технической документации по безопасному ведению работ в химической лаборатории.

1а.6. Все производственные помещения должны быть обеспечены огнетушителями.

1а.7. Работающие с серным колчеданом должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты по ГОСТ 12.4.0.28.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1а.8. Погрузка и разгрузка серного колчедана — по ГОСТ 12.3.009.

Разд. 1а. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Флотационный серный колчедан принимают партиями. Партией считают продукт, однородный по своим качественным показателям, сопровождаемый одним документом о качестве. Объем партии не ограничивается.

Документ о качестве должен содержать:

наименование предприятия-изготовителя и его товарный знак;

наименование продукта;

марку колчедана;

номер партии и дату отгрузки;

массу партии;

номера вагонов;

результаты проведенных анализов;

обозначение настоящего стандарта.

2.2. Массовая доля мышьяка, суммы свинца и цинка, хлора и фтора во флотационном серном колчедане и его гранулометрический состав изготовитель определяет периодически в двух партиях каждого месяца.

2.1, 2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

2.3. Для контроля качества продукта объемы выборок — по ГОСТ 14180.

2.4. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ проб, отобранных от удвоенного количества единиц продукции той же партии. Результаты повторного анализа распространяются на всю партию.

3. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

3.1. Отбор и подготовку проб для химического анализа производят по ГОСТ 14180.

3.2. Внешний вид продукта определяют визуально.

3.3. Для определения массовой доли серы, свинца, цинка, мышьяка, фтора в колчедане всех марок берут пробу, высушенную при (105±10) °С до постоянной массы.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.3а. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329 с дополнениями.

3.3а.1. Массовую долю примесей в серном флотационном колчедане определяют параллельно в двух навесках. Одновременно с проведением анализа в тех же условиях проводят контрольный опыт для внесения поправки на загрязнение реактивов не реже одного раза в квартал.

3.3а.2. Для проведения анализа применяют лабораторные аналитические весы любого типа 2-го класса точности с погрешностью взвешивания по ГОСТ 24104; посуду и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336 (стаканы, конические колбы, воронки для фильтрования и др.), посуду мерную лабораторную стеклянную по ГОСТ 1770 (цилиндры, мензурки, колбы, пробирки), ГОСТ 29227 (пипетки) и ГОСТ 29251 (бюретки).

3.3а.3. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

3.3а.4. Допускается применять другие методики анализа, аттестованные в установленном порядке по ГОСТ 8.010* и не уступающие по точности указанным в настоящем стандарте.

3.3а, 3.3а.1—3.3а.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 3).**

3.4. Определение массовой доли сульфидной серы

3.4.1а. *Сущность метода*

Метод основан на сжигании навески колчедана при температуре 850—880 °С с поглощением выделяющейся двуокиси серы раствором пероксида водорода и титровании образующейся кислоты раствором гидрооксида натрия или калия.

Показатель точности при определении массовой доли сульфидной серы составляет 0,4 % (при массовой доле серы от 38 до 50 %).

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.4.1. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

Установка для определения массовой доли серы (черт. 1), в которую входят:

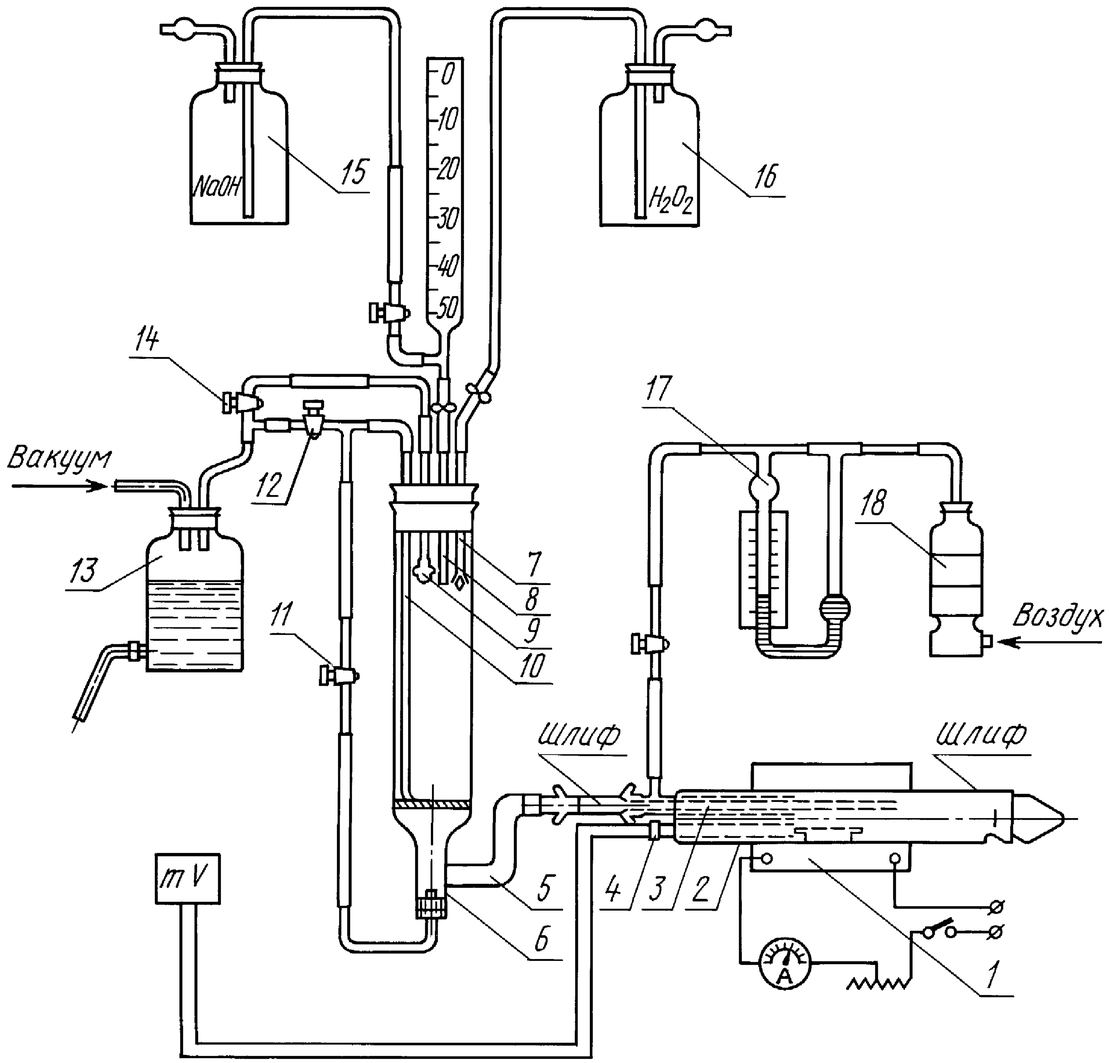
печь трубчатая электрическая *1*, например типа ҮСУОЛ 0,25.2,5/14 К, или с открывающимся сводом длиной 230 мм, диаметром кожуха 140—150 мм (черт. 2).

Печь снабжена амперметром и реостатом. Печь свободно передвигается на металлических рейках. Нагрев печи осуществляется спиралями, изготовленными из нихрома или любого другого сплава, выдерживающего температуру 1000 °С. Сопротивление спирали в открывающемся своде печи равно 25 Ом при 20 °С и в нижней части печи — 30 Ом. Обе спирали подключаются последовательно к сети 220 В. Спираль в нижней части печи наматывается по всей длине равномерно, а в верхней — неравномерно, плотнее к середине, из расчета создания температуры на концах фарфоровой лодочки не ниже 825 °С и в центре лодочки не выше 880 °С. Допускается использовать печь иной конструкции, обеспечивающей температуру на концах лодочки не ниже 825 °С и в центре не выше 880 °С; трубка кварцевая *2* (черт. 1, 3) для сжигания колчедана длиной без пробок 410 мм, наружным диаметром 25 мм. Трубка закрывается пришлифованной пробкой. В другой конец трубки для отвода сернистого газа на шлифе вставляется кварцевая трубка *3* (черт. 1, 3) длиной 270 мм, диаметром 3 мм. Трубку *3* соединяют коротким резиновым шлангом через трубку *5* с поглотительным сосудом. В трубку *2* вмонтирован кварцевый колпачок, в который вставляют термопару. Колпачок служит

---

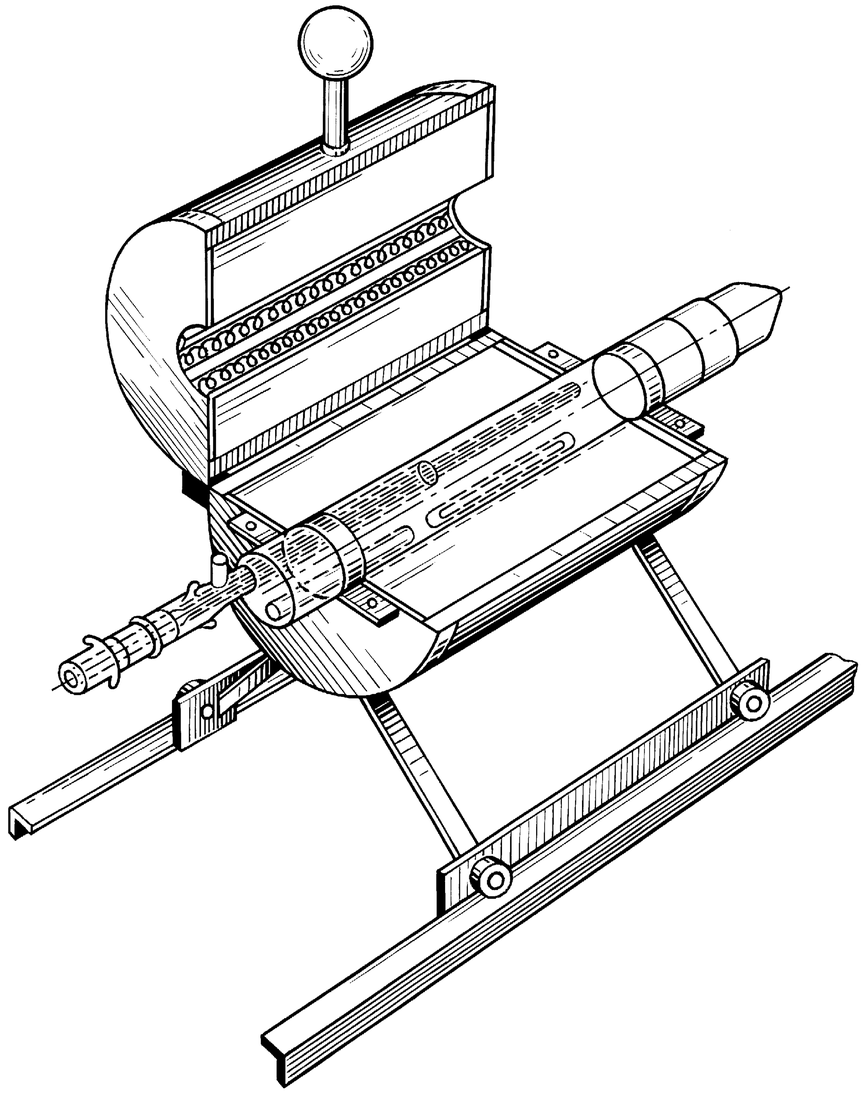
* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96.

Лабораторная установка для определения содержания серы в колчедане



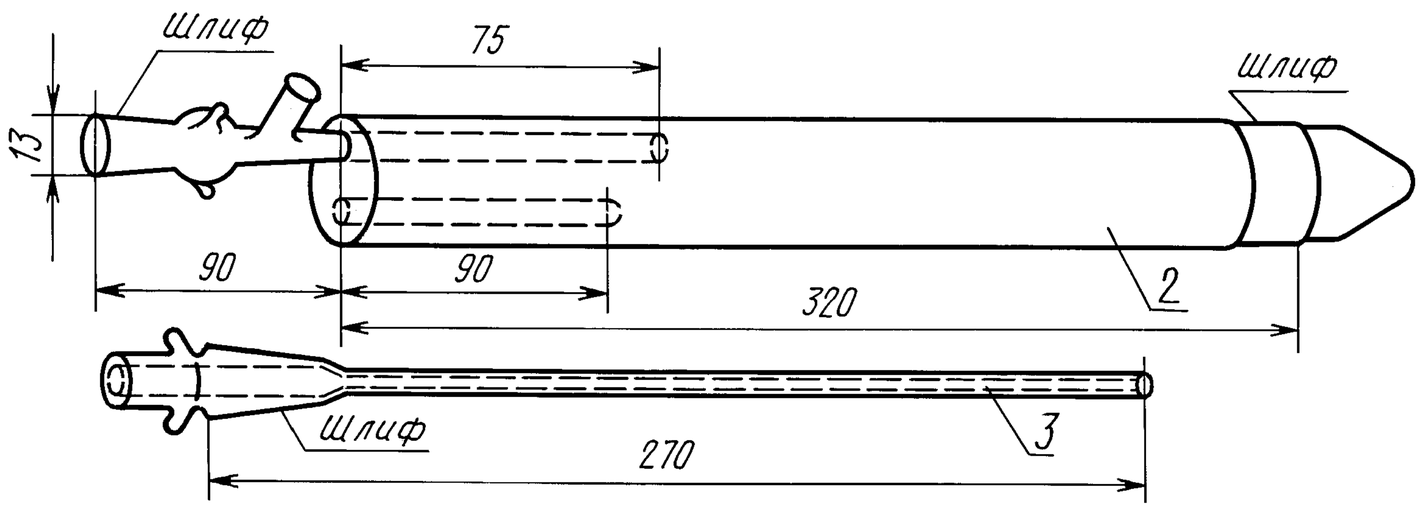
Черт. 1

Трубчатая печь для сжигания колчедана



Черт. 2

Кварцевые трубки для сжигания колчедана



Черт. 3

одновременно ограничителем при помещении лодочки. Трубку *2* укрепляют на зажимах к поду печи таким образом, чтобы лодочка, подвинутая до упора, находилась в максимально нагретой зоне печи. Шлифы трубки *2* смазывают вакуумной смазкой; термопара *4*; поглотительный сосуд *6* длиной 240 мм, диаметром 48—51 мм с пористой перегородкой (класс ПОР 160 по ГОСТ 25336). Сосуд закрывают пробкой № 45 с отверстиями, в которые вставляют стеклянные трубки *7—10*. Трубка *9* оканчивается шариком с отверстием диаметром 6 мм. Нижний конец сосуда *6* через коленчатую трубку с кранами *11, 12* и склянку *13* соединяют с водоструйным или вакуумным насосом. Склянка *13* служит сборником отработанной жидкости и одновременно является стабилизатором давления проходящего воздуха; бутыль *15* с раствором гидроксида натрия или калия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

Бутыль соединяют с бюреткой вместимостью 50 см^3. Бюретка оканчивается изогнутой трубкой с оттянутым носиком; бутыль *16* с раствором перекиси водорода с массовой долей 1,5 %. Бутыль соединяют с трубкой *7* резиновым шлангом с зажимом.

Обе бутыли закрывают затвором с натронной известью;

реометр *17* стеклянный лабораторный по ГОСТ 9932 с интервалом измерений от 0 до 6 со шкалой для регулирования скорости проходящего воздуха. Реометр наполняют до нулевого деления водой, подкрашенной индикатором, и присоединяют к отводному отверстию кварцевой трубки *2*; поглотительная колонка *18* с натронной известью в нижней части и хлористым кальцием в верхней;

фарфоровые лодочки № 1 или 2 по ГОСТ 9147. Лодочки предварительно прокаливают при 850—900 °С в течение 1 ч. Использованные лодочки при последующем применении кипятят в соляной кислоте, разбавленной 1:1, промывают водой, сушат и прокаливают при 1000 °С;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709, нейтрализованная раствором гидроксида натрия или калия по феноловому красному;

смазка вакуумная; препарат промышленного производства или готовят следующим образом: на водяной бане сплавляют 50 г белого вазелина с 20 г парафина, затем добавляют 40—50 г натурального каучука. Однородную массу, образующуюся после разбухания, фильтруют и помещают в баночку с притертой пробкой;

кислота янтарная по ГОСТ 6341. Кислоту перекристаллизовывают и затем высушивают кристаллы до постоянной массы при температуре 100 °С;

кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации c (NaOH) = 0,1 моль/дм^3 или калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор молярной концентрации c (KOH) = 0,1 моль/дм^3. Приготовление раствора гидроксида натрия, определение коэффициента поправки — по ГОСТ 25794.1. Для приготовления раствора гидроксида калия навеску массой 5—6 г или стандарт-титр гидроксида калия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки дистиллированной водой, освобожденной от углекислоты по ГОСТ 4517. Определение коэффициента поправки раствора аналогично определению коэффициента поправки раствора гидроксида натрия;

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300;

феноловый красный (индикатор), водно-спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %; готовят следующим образом: 0,1 г индикатора растворяют в 20 см^3 спирта и разбавляют до 100 см^3 водой;

водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 1,5 %, содержащий 10 см^3 индикатора фенолового красного в 1 дм^3 раствора; готовят в день применения.

Допускается использование установки с применением фарфоровых трубок вместо кварцевых и использованием газопромывных трубок или обратной фильтрующей воронки ПОР 160 по ГОСТ 25336.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

3.4.2. *Установка коэффициента поправки и титра раствора гидроксида натрия и гидроксида калия*

Берут 3—4 навески янтарной кислоты массой по 0,25—0,35 г (предварительно перекристаллизованной и высушенной), помещают их в конические колбы вместимостью 250 см^3 и растворяют в 30—50 см^3 воды. Нагревают до кипения, добавляют 2—3 капли индикатора и титруют раствором гидроксида натрия или калия до появления неисчезающего красно-розового окрашивания.

Коэффициент поправки (K) раствора гидроксида натрия или калия рассчитывают по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot F},$$

где m — масса навески янтарной кислоты, г;

V — объем раствора гидроксида натрия или калия, израсходованный на титрование, см^3;

F — масса янтарной кислоты, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия или калия, г (F_{NaOH} = 0,005905; F_{KOH} = 0,008267).

Титр раствора гидроксида натрия или калия (T), выраженный в граммах серы, вычисляют по формуле

$$T = \frac{16 \cdot 0{,}1 \cdot K}{1000},$$

где K — коэффициент поправки.

3.4.3. *Проведение анализа*

Установку проверяют на герметичность. Для этого в полностью собранной установке открывают кран *14* при закрытых остальных кранах и подсоединяют к трубке, параллельной с водоструйным насосом, U-образный манометр. Включают водоструйный насос. Если в манометре создается разрежение не менее 980,6 Па (100 мм вод. ст.), то установка считается герметичной.

Перед началом анализа печь нагревают до 850 °С, затем выключают, открывают верхнюю часть печи и охлаждают до 450—500 °С.

Через печь пропускают сухой воздух, очищенный в поглотительной колонке *18* со скоростью 0,8 дм^3/мин (меньшая скорость ведет к занижению результатов анализа). В поглотительный сосуд *6* наливают около 30 см^3 свежеприготовленного раствора перекиси водорода (метка на сосуде), нейтрализуют раствором гидроокиси натрия или калия из бюретки до изменения окраски индикатора из желтой в красную. Это количество щелочи не учитывают. Бюретку наполняют раствором гидроокиси натрия или калия до нулевого деления.

В поглотительный сосуд *6* предварительно наливают примерно половину раствора гидроокиси натрия или калия, идущего на титрование пробы.

0,2 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и распределяют тонким слоем по всей лодочке. Вынимают пробку и вставляют в трубку *2* (в центр печи) лодочку с навеской с помощью металлической проволоки с загнутым концом. Противоположный конец лодочки при этом упирается в колпачок термопары. Трубку закрывают пробкой.

Верх печи закрывают, включают печь и нагревают до 850 °С.

Образующийся сернистый газ поступает в сосуд *6*, где окисляется перекисью водорода до серной кислоты, которую титруют 0,1 моль/дм^3 раствором гидроокиси натрия или калия до перехода окраски индикатора из желтой в красную. Титрование ведут в процессе сжигания по мере образования серной кислоты. По окончании титрования печь отключают, верхнюю часть печи открывают и снижают температуру до 600 °С.

Обычно поднятие температуры от 450 до 850 °С и снижение до 600 °С происходит в течение 7—10 мин. Лодочку в печи при температуре 850 °С выдерживают в течение 15 мин. Общее время сжигания 25—30 мин.

Трубку *3* вынимают, отодвигая печь вместе с трубкой *2*. Свободный конец трубки *3* после небольшого (8—10 с) охлаждения погружают в стакан с водой на 6—8 см. Током воздуха вода в количестве 70—80 см^3 в два-три приема затягивается в сосуд *6*, смывая кислый конденсат с трубок *3, 5* и нижней части сосуда *6*. Затем проводят окончательное титрование раствора. Чтобы удалить отработанный раствор из сосуда *6*, закрывают кран *14*, а открывают вначале кран *12*, затем кран *11*. Раствор через трубку *10* быстро удаляется в склянку *13*. Перед сжиганием следующей навески краны *11* и *12* закрывают, кран *14* открывают. Трубку *3* вытирают с внешней стороны салфеткой и, придвигая печь, вставляют ее в трубку *2*.

3.4.4. *Обработка результатов*

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

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

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

T — титр раствора гидроокиси натрия, выраженный в граммах серы;

m — масса навески серного колчедана, г.

Разность между результатами двух параллельных определений и результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях при доверительной вероятности P = 0,95, не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 1б.

Таблица 1б

Массовая доля серы, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 35,0 до 40,0 включ.	0,7	1,0
Св. 40,0 » 47,0 »	0,8	1,1
» 47,0 » 55,0 »	0,9	1,3

3.4.2—3.4.4. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.5. Определение массовой доли сульфидной серы (экспрессный метод)

3.5.1. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

установка для определения содержания серы (черт. 4), в которую входят:

печь трубчатая электрическая *3* типа ІСУОЛ 0,25.2,5/14К или другого типа, обеспечивающая температуру нагрева 900 °С; термопара *4*; терморегулятор *5*; трубка кварцевая или фарфоровая *2*. Концы трубки выступают из печи на 140—150 мм с каждой стороны. Оба конца трубки закрываются резиновыми пробками с отверстием. Через отверстие одной пробки поступает воздух, другой пробки — выходит образующийся сернистый газ; склянки Дрекселя *6—8* поглотительные по ГОСТ 23932—90 вместимостью 100 см^3, соединенные последовательно резиновыми трубками минимальной длины;

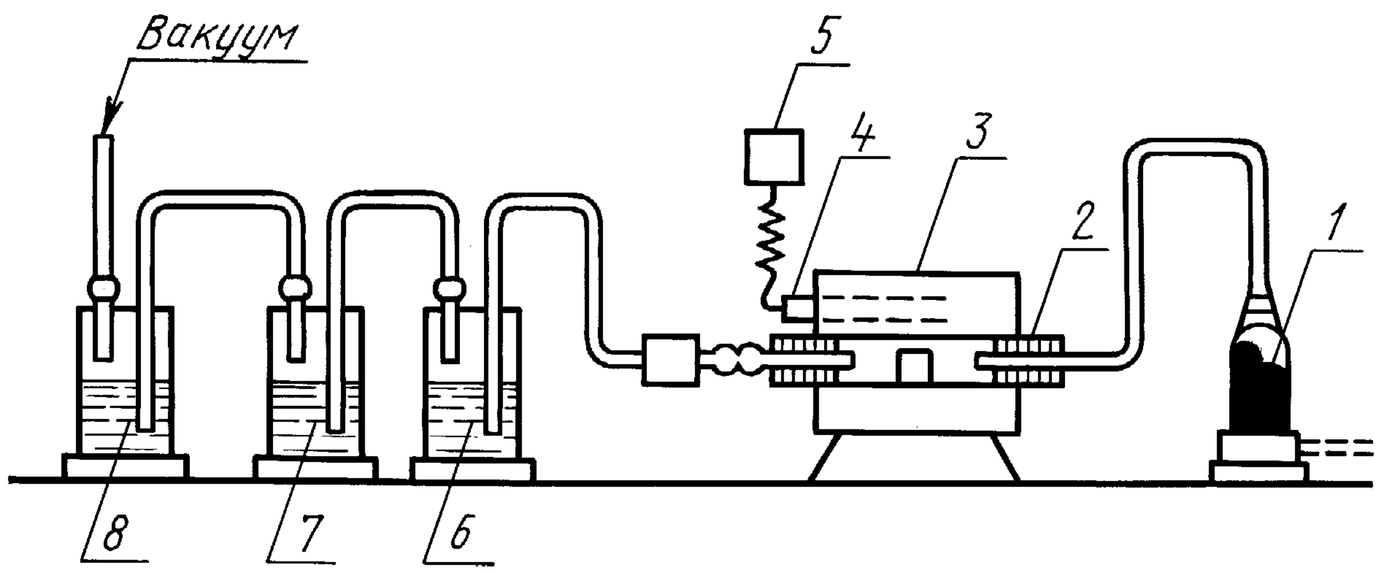
колонка *1* (склянка СПТ по ГОСТ 25336) для очистки воздуха от примесей сернистого, углекислого газов и влаги. Колонку в нижней части наполняют безводным хлористым кальцием, в верхней — кусочками гидроокиси натрия или калия;

лодочки фарфоровые № 1 или 2 по ГОСТ 9147. Лодочки предварительно прокаливают при 850—900 °С в течение 1 ч. Использованные лодочки при последующем применении кипятят в соляной кислоте, разбавленной 1:1, промывают водой, сушат и прокаливают при 1000 °С;

реактивы и растворы — по п. 3.4.1.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

Установка для определения содержания серы



Черт. 4

3.5.2. Установка коэффициента нормальности и титра раствора гидроксида натрия или калия — по п. 3.4.2.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.5.3. *Проведение анализа*

Установку проверяют на герметичность. В полностью собранной установке в поглотительную склянку *6* наливают 50 см^3, в склянки *7* и *8* по 20 см^3 раствора перекиси водорода с массовой долей 1,5 %, нейтрализованного титрованным раствором щелочи до изменения окраски индикатора из желтой в красную. Это количество щелочи не учитывают. Для проверки герметичности нижнее отверстие колонки *1* закрывают пробкой и включают водоструйный или вакуумнасос. Если в поглотительных склянках *6—8* вначале проскакивают пузырьки воздуха, а затем выделение их прекращается, это указывает на герметичность установки.

0,2 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и распределяют тонким слоем по всей лодочке. Лодочку при помощи металлической проволоки с загнутым концом помещают в центр печи, трубку быстро закрывают пробкой и сжигают навеску в токе воздуха при 850 °С в течение 30 мин. Воздух пропускают со скоростью 2—3 пузырька в секунду.

По окончании сжигания раствор из поглотительных склянок сливают в колбу вместимостью 250 см^3, промывают 2—3 раза водой и титруют образовавшуюся серную кислоту 0,1 моль/дм^3 раствором гидроокиси натрия или калия до перехода окраски индикатора из желтой в красную.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.5.4. *Обработка результатов*

Массовую долю сульфидной серы (X_1) в процентах вычисляют по п. 3.4.4.

3.5.5. При разногласиях в оценке массовой доли сульфидной серы анализ проводят по п. 3.4 настоящего стандарта.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.5.6. Контроль правильности результатов определения сульфидной серы осуществляют периодически по стандартным образцам состава серного флотационного колчедана не реже одного раза в квартал.

Результаты анализа проб признаются правильными, если воспроизведенная массовая доля серы в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на значение 0,71 *D*, которое приведено в табл. 1*б*.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.6. Определение суммарной массовой доли свинца и цинка

3.6.1а. *Сущность метода*

Метод основан на полярографировании раствора, содержащего ионы свинца и цинка, на хлоридно-солянокислом фоне, относительно насыщенного каломельного электрода. Потенциал полуволны свинца минус 0,48 В, цинка — минус 1,38 В.

Значения показателя точности при определении массовой доли свинца и цинка приведены в табл. 1в.

Таблица 1в

Массовая доля элемента, %	Показатель точности, %
От 0,05 до 0,20 включ.	±0,03
Св. 0,20 » 0,40 »	±0,06
» 0,40 » 0,60 »	±0,06
» 0,60 » 0,80 »	±0,13
» 0,80 » 1,00 »	±0,15

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.6.1. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

полярограф осциллографический типа ПО-5122 или полярографы других типов;
вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
кислота соляная по ГОСТ 3118;
кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:3;
натрий хлористый по ГОСТ 4233;
гидразин солянокислый;
натрий фосфорноватистокислый (гипофосфит натрия) по ГОСТ 200;
аммоний фтористый по ГОСТ 4518;
свинец металлический марки СО по ГОСТ 3778;
цинк металлический по ГОСТ 3640;
ртуть металлическая по ГОСТ 4658;

хлоридный раствор; готовят следующим образом: в бутыль вместимостью 10 $дм^3$ помещают 1,7 кг хлористого натрия, 100 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают до растворения солей;

фоновый раствор электролита; готовят следующим образом: в бутыль вместимостью 1 $дм^3$ помещают 170 г хлористого натрия, 5 г солянокислого гидразина, 2 г гипофосфита натрия и 10 $см^3$ соляной кислоты. Смесь растворяют в 0,7—0,8 $дм^3$ воды, ею же доводят до объема 1 $дм^3$ и перемешивают до полного растворения солей;

типовой раствор, содержащий 0,5 мг свинца и 1 мг цинка в 1 $см^3$; готовят следующим образом: 0,5 г свинца и 1 г цинка взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в стакан вместимостью 0,75—1 $дм^3$, приливают 25 $см^3$ азотной кислоты, разбавленной 1:3, и выпаривают до получения влажного остатка. Приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают почти досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют дважды. К сухому остатку прибавляют 600 $см^3$ хлоридного раствора, нагревают до растворения соли, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, разбавляют до метки этим же раствором и перемешивают;

образцовые растворы; готовят следующим образом: в четыре конические колбы вместимостью по 250 $см^3$ (в зависимости от содержания металла в пробе) отмеривают, соответственно, пипеткой или микробюреткой по 1, 2, 3 и 5 $см^3$ типового раствора, приливают 40—50 $см^3$ фонового электролита и кипятят 1—2 мин. Затем раствор охлаждают, количественно переводят в мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$, доливают до метки фоновым электролитом и тщательно перемешивают.

Образцовые растворы содержат 5, 10, 15 и 20 мг/$дм^3$ свинца и 10, 20, 30 и 50 мг/$дм^3$ цинка.

3.6.2. *Проведение анализа*

0,5 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, смачивают небольшим количеством воды, прибавляют около 1 г фтористого аммония, перемешивают, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и кипятят в течение 5—6 мин, затем приливают 5 $см^3$ азотной кислоты и выпаривают досуха. При наличии темных корольков серы их обрабатывают при нагревании несколькими каплями азотной кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют. Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта. Остаток пробы растворяют в 40—50 $см^3$ фонового электролита, кипятят 1—2 мин до восстановления трехвалентного железа и обесцвечивания раствора. Раствор охлаждают, количественно переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ этим же фоновым электролитом, доводят до метки и перемешивают.

Раствор пробы заливают в электролизер и проводят полярографирование свинца и цинка соответственно при потенциалах пиков минус 0,47 и 1,05 В по отношению к насыщенному каломельному электроду.

Период капания ртути из капилляра равен 5—6 с, задержка 2,8—5 с, скорость подачи напряжения 0,25—0,5 В/с, схема прибора «дифференциальная 1—3».

При работе на полярографах других типов перед полярографированием необходимо удалить кислород из раствора, пропуская через него инертный газ: азот, водород и др.

Полярографирование свинца и цинка с применением других приборов проводят при оптимальном режиме работы.

3.6.3. *Обработка результатов*

Массовую долю суммы свинца и цинка (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{H \cdot V}{m \cdot K \cdot 10000} + \frac{H_1 \cdot V}{m \cdot K_1 \cdot 10000},$$

где H и H_1 — высота волны свинца и цинка соответственно, полученная при полярографировании анализируемого раствора пробы за вычетом контрольного опыта, мм;

V — объем анализируемого раствора, $см^3$;

K и K_1 — величина отношения высоты волны свинца и цинка соответственно к их концентрациям в образцовом растворе, мм/мг/$дм^3$;

m — масса навески колчедана, г.

Разность между результатами двух параллельных определений и результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля свинца и цинка, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,05 до 0,20 включ.	0,03	0,04
Св. 0,20 » 0,40 »	0,06	0,08
» 0,40 » 0,60 »	0,07	0,09
» 0,60 » 0,80 »	0,14	0,18
» 0,80 » 1,00 »	0,16	0,21

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.6.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют периодически по стандартным образцам состава серного флотационного колчедана или методом добавок.

Результаты анализа проб при использовании стандартных образцов признаются правильными, если воспроизведенная массовая доля компонентов в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на значение 0,71 D, которое приведено в табл. 2.

Результаты анализа проб при методе добавок признаются правильными, если найденная величина добавки отличается от введенной ее величины не более чем на $0{,}71\sqrt{D_1^2 + D_2^2}$, где D_1 и D_2 — допускаемое расхождение двух результатов анализа пробы и пробы с добавкой соответственно.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.7. Определение массовой доли мышьяка

3.7.1а. *Сущность метода*

Метод основан на измерении оптической плотности при длине волны 520 нм окрашенного соединения мышьяка с диэтилдитиокарбаматом серебра после предварительной отгонки мышьяка в виде мышьяковистого водорода.

Значение показателя точности при определении массовой доли мышьяка составляет 0,02 % (при массовой доле от 0,02 до 0,5 %).

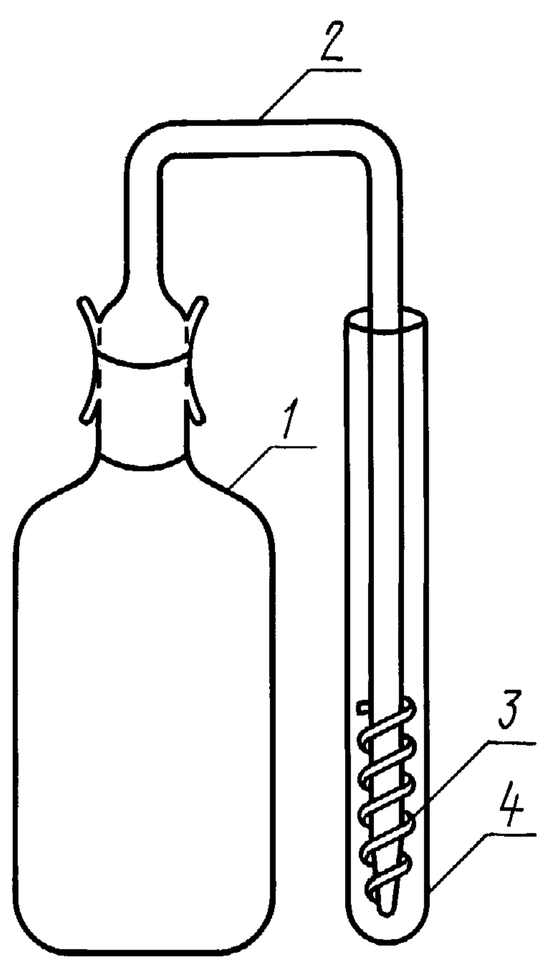
(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.7.1. **Фотоколориметрический метод**

3.7.1.1. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

аппарат для отгонки мышьяка (черт. 5), состоящий из реакционной колбы *1* (плоскодонная колба вместимостью 120—150 см^3), отводной трубки *2*, расширенной в верхней части и зауженной в нижней (диаметр отверстия 1,5—2 мм), пробирки *4* вместимостью 25 см^3, длиной не менее 150 мм, стеклянной спирали *3*, припаянной к нижней части отводной трубки, предназначенной для лучшего поглощения газа в растворе. Отводную трубку соединяют с реакционной колбой через шлиф. Соединения через шлиф допускается заменять соединением с помощью резиновой пробки;

Аппарат для оттонки мышьяка



Черт. 5

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56-М (или других типов), позволяющий измерять оптическую плотность в области длин волн 520—540 нм;

тигли фильтрующие пористые типа ТФ ПОР 16 по ГОСТ 25336;

кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и раствор с массовой долей 10 % (по объему);

кислота азотная по ГОСТ 4461;

кислота соляная по ГОСТ 3118;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

олово двухлористое по НТД, раствор с массовой долей 0,12 %, готовят следующим образом: 0,25 г реактива растворяют в 20 см^3 соляной кислоты при нагревании на водяной бане и разбавляют водой до 200 см^3;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 10 %;

цинк металлический по ГОСТ 3640;

никель двухлористый 6-водный по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей 10 %;

раствор *А*, содержащий 1 мг мышьяка в 1 см^3; готовят по ГОСТ 4212;

раствор *Б*, содержащий 0,1 мг мышьяка в 1 $см^3$; готовят следующим образом: отбирают пипеткой 25 $см^3$ раствора *А*, помещают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор *В*, содержащий 0,001 мг мышьяка в 1 $см^3$; готовят следующим образом: отбирают пипеткой 10 $см^3$ раствора *Б*, помещают в мерную колбу вместимостью 1 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают;

фенолфталеин (индикатор); готовят по ГОСТ 4919.1, спиртовой раствор с массовой долей 1 %;

L-эфедрин фармацевтический;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор молярной концентрации $c\,(AgNO_3) = 0{,}1$ моль/$дм^3$;

натрия N,N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$; готовят следующим образом: 10 г реактива помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 30 $см^3$ диэтилового эфира и перемешивают, разбивая кусочки диэтилдитиокарбамата натрия стеклянной палочкой. Кристаллы диэтилдитиокарбамата натрия фильтруют через фильтрующий пористый тигель и промывают три раза по 20 $см^3$ эфиром. Осадок сушат при комнатной температуре. 22,534 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в воде, доводят водой до 1 $см^3$ и перемешивают;

диэтилдитиокарбамат серебра; готовят следующим образом: 200 $см^3$ 0,1 моль/$дм^3$ раствора диэтилдитиокарбамата натрия охлаждают до 8—10 °С и медленно при перемешивании, не позволяя температуре подняться выше 8—10 °С, вливают в равный объем 0,1 моль/$дм^3$ раствора азотнокислого серебра, охлажденного до 8—10 °С. Выпавший осадок диэтилдитиокарбамата серебра отфильтровывают под вакуумом на воронку Бюхнера, промывают 5—6 раз охлажденной до 8—10 °С водой, затем 3—4 раза эфиром и сушат при комнатной температуре. Диэтилдитиокарбамат серебра хранят в темной склянке с притертой пробкой;

раствор поглотительный; готовят следующим образом: 0,25 г диэтилдитиокарбамата серебра и 0,25 г L-эфедрина помещают в склянку вместимостью более 1 $дм^3$, прибавляют 1 $дм^3$ диметилформамида и хорошо перемешивают в течение 1 ч. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую склянку и хранят в темном месте;

диметилформамид по ГОСТ 20289;

свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой долей 5 %;

вата или фильтровальная бумага, пропитанная раствором уксуснокислого свинца, готовят по ГОСТ 4517.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3.7.1.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика готовят образцовые растворы. Для этого в реакционные сосуды отбирают пипеткой или микробюреткой 2, 4, 6, 8 и 10 $см^3$ раствора *В*, что соответствует 2, 4, 5, 8 и 10 мкг мышьяка, приливают 5 $см^3$ серной кислоты, 1 $см^3$ раствора двухлористого олова, объем раствора доводят до 50 $см^3$ водой (метка на реакционном сосуде), после чего прибавляют две капли раствора хлористого никеля для ускорения реакции.

В пробирку с помощью пипетки приливают 10 $см^3$ поглотительного раствора.

В расширенную часть отводной трубки помещают тампон из ваты или фильтровальной бумаги, пропитанной раствором уксуснокислого свинца для поглощения сероводорода.

В реакционный сосуд вносят 5 г цинка и быстро закрывают отверстие отводной трубкой, нижний конец которой предварительно опущен в пробирку.

Выделяющийся мышьяковистый водород с диэтилдитиокарбаматом серебра в диметилформамиде образует окрашенное в желтый цвет соединение.

Через 60 мин измеряют величины оптических плотностей образцовых растворов относительно оптической плотности поглотительного раствора, применяя светофильтр с областью светопропускания 490—540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержащиеся в образцовых растворах количества мышьяка в микрограммах, а на оси ординат — соответствующие им величины оптических плотностей. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.7.1.3. *Проведение анализа*

0,2 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 10—15 $см^3$ азотной кислоты и оставляют без подогрева до прекращения бурной реакции. Затем нагревают, выпаривают большую часть кислоты, приливают 10—15 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до выделения густых белых паров серного ангидрида.

Охлаждают, обмывают стенки колбы водой и вновь нагревают до выделения белых паров. К охлажденному остатку приливают 50 $см^3$ воды, нагревают до растворения растворимых сульфатов, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

После отстаивания отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую 2—10 мкг мышьяка, помещают в реакционный сосуд, прибавляют 5 $см^3$ серной кислоты, 1 $см^3$ раствора двухлористого олова, разбавляют до 50 $см^3$ водой и далее проводят анализ, как указано в п. 3.7.1.2.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта. Массовую долю мышьяка в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

3.7.1.4. *Обработка результатов*

Массовую долю мышьяка (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{a \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000000},$$

где a — количество мышьяка, найденное по градуировочному графику, мкг;

V — объем аликвотной части анализируемого раствора, $см^3$;

m — масса навески колчедана, г.

Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P = 0,95 не должно превышать 0,03 % (абс.), между результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях — 0,04 % (абс.).

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.7.1.5. Контроль правильности результатов анализов осуществляют периодически не реже одного раза в квартал по стандартным образцам состава серного флотационного колчедана или методом добавок.

Результаты анализа проб признаются правильными при соблюдении требований п. 3.6.4.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.7.2. Объемный метод (для продукта, поставляемого на экспорт)

3.7.2а. *Сущность метода*

Метод основан на выделении элементного мышьяка восстановлением раствором двухлористого олова и каломели (хлористой ртути), растворении мышьяка в растворе двухромовокислого калия и титровании избытка последнего раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.7.2.1. *Применяемые реактивы и растворы:*

кислота азотная по ГОСТ 4461;

аммоний сернокислый по ГОСТ 3769, раствор с массовой долей 5 %;

калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, раствор молярной концентрации c ($^1/_6$ $K_2Cr_2O_7$) = = 0,02 $моль/дм^3$ или приготовленный из фиксанала; готовят следующим образом: 0,9808 г дважды перекристаллизованной и высушенной при 150 °С соли растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят водой до метки и перемешивают;

смесь каломели с хлористым натрием, взятых в соотношении 1:9, или раствор хлористой ртути с массовой долей 0,02 %. Смесь хранят в бюксе;

олово двухлористое, раствор с массовой долей 40 %, готовят следующим образом: 400 г препарата растворяют в соляной кислоте, доводят кислотой до 1 $дм^3$ и перемешивают;

кислота серная по ГОСТ 4204, раствор с массовой долей 1 % и раствор, разбавленный 1:1;

кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1;

соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор молярной концентрации c $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ = 0,02 $моль/дм^3$; готовят следующим образом: 7,8426 г кристаллической соли растворяют в 1 $дм^3$ раствора серной кислоты с массовой долей 2 %;

кислота фенилантраниловая, раствор с массовой долей 0,1 %; готовят следующим образом: 0,1 г углекислого натрия растворяют в 30 $см^3$ воды, при нагревании прибавляют 0,1 г фенилантраниловой кислоты, кипятят до полного растворения осадка, затем разбавляют водой до 100 $см^3$;

крахмал растворимый по ГОСТ 10163, раствор с массовой долей 0,5 %;

йод по ГОСТ 4159, раствор молярной концентрации c ($^1/_2$ J_2) = 0,01 $моль/дм^3$.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

3.7.2.2. *Проведение анализа*

1,0 г колчедана помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 10—15 $см^3$ азотной кислоты и выдерживают до прекращения бурной реакции. Выпаривают бо́льшую часть кислоты, приливают 10—15 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до выделения густых паров серного ангидрида. Затем прибавляют немного воды и снова выпаривают раствор до появления паров серного ангидрида. К охлажденному остатку прибавляют 30—40 $см^3$ воды, раствор нагревают

до растворения растворимых сульфатов, охлаждают и фильтруют. Нерастворимый остаток промывают 5—6 раз раствором серной кислоты с массовой долей 1 %. Фильтрат выпаривают до объема 20 см^3, затем прибавляют 15 см^3 соляной кислоты, 5 см^3 раствора хлористого олова, 1—2 г каломели или 3 см^3 раствора хлористой ртути и нагревают раствор на кипящей водяной бане 30—40 мин до коагуляции осадка. Раствор с осадком охлаждают до 30—35 °С, осадок отфильтровывают через тампон из фильтробумажной массы и промывают 5—6 раз соляной кислотой, разбавленной 1:1. Полноту отмывки хлористого олова устанавливают по реакции 0,01 моль/дм^3 раствора йода и крахмала (синяя окраска раствора не должна обесцвечиваться). Затем осадок промывают 2—3 раза раствором сернокислого аммония. Тампон с осадком мышьяка переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, воронку протирают фильтробумажной массой и промывают 5—10 см^3 воды. В колбу приливают 5 см^3 разбавленной 1:1 серной кислоты и растворяют мышьяк в 15 см^3 0,02 моль/дм^3 раствора двухромовокислого калия, слегка встряхивая содержимое колбы до исчезновения темных частиц.

Избыток двухромовокислого калия оттитровывают раствором соли Мора в присутствии пяти капель фенилантраниловой кислоты до перехода розовой окраски в зеленую. Для более четкого перехода окраски под конец титрования прибавляют еще 2—3 капли индикатора.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

3.7.2.3. *Обработка результатов*

Массовую долю мышьяка (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{(V - V_1 C) \cdot 0{,}0003 \cdot 100}{m},$$

где V — количество раствора двухромовокислого калия, израсходованное на растворение мышьяка, см^3;

V_1 — количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование избытка двухромовокислого калия, см^3;

C — соотношение между концентрацией раствора двухромовокислого калия и соли Мора, рассчитанное по формуле

$$C = \frac{10}{V_2};$$

V_2 — количество раствора соли Мора, израсходованное на титрование 10 см^3 раствора двухромовокислого калия, см^3;

0,0003 — количество мышьяка, соответствующее 1 см^3 раствора двухромовокислого калия молярной концентрации c ($^1/_6$ $K_2Cr_2O_7$) = 0,02 моль/дм^3;

m — масса навески колчедана, г.

Разность между результатами двух параллельных определений и результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,02 до 0,05 включ.	0,01	0,015
Св. 0,05 » 0,10 »	0,02	0,03
» 0,10 » 0,30 »	0,06	0,08
» 0,30 » 0,50 »	0,08	0,11

3.7.2.2, 3.7.2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.7.2.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют периодически в соответствии с п. 3.7.1.5.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.8. Определение содержания фтора фотоколориметрическим, потенциометрическим и титриметрическим (объемным) методами (при массовой доле фтора от 0,005 до 0,06 %).

3.8.1. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

аппарат для отгонки фтора (черт. 6), состоящий из парообразователя *1* (круглодонная колба вместимостью 1 л); трубки *2* для отвода пара длиной 85—100 см, диаметром 5—6 мм; пропускных

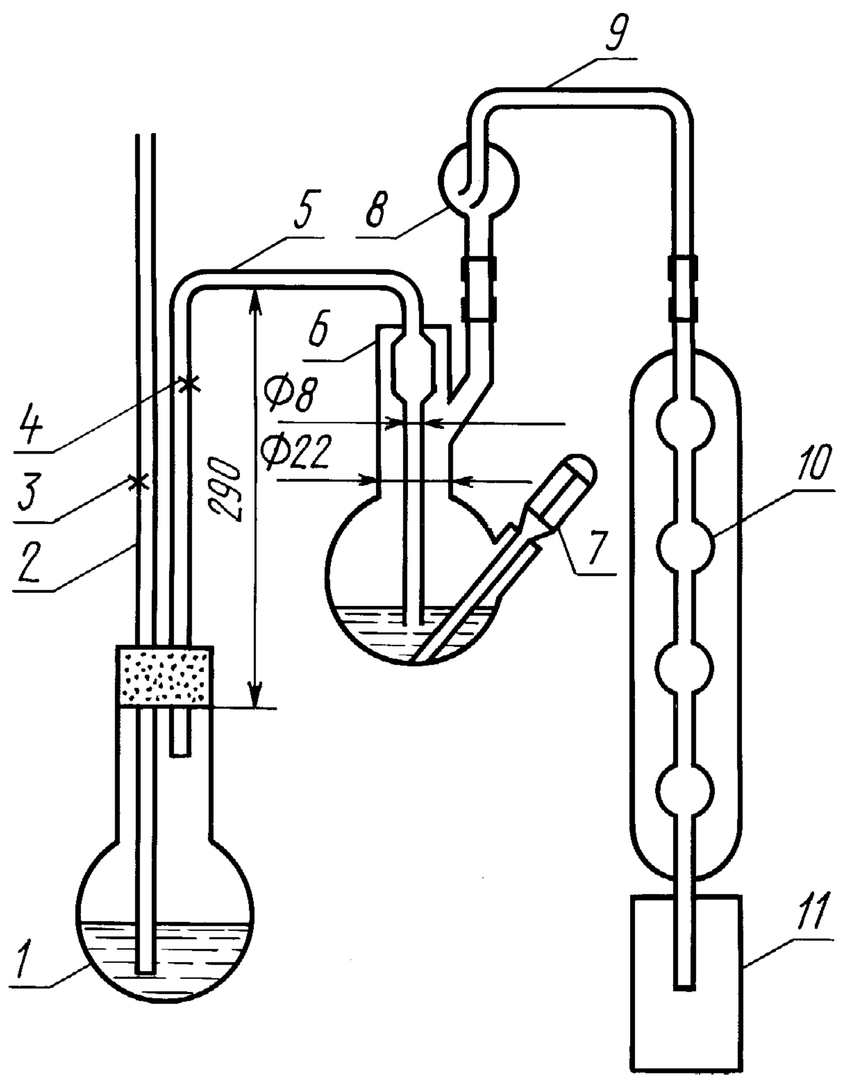
кранов (зажимов) *3, 4*; дистилляционной колбы *6* вместимостью 250—300 см^3, изготовленной из кварца или термостойкого стекла; трубки *5*, соединяющей парообразователь с дистилляционной колбой, доходящей до дна ее через шлиф; каплеуловителя *8*, пришлифованного к колбе *6*; отводной трубки *9* с внутренним диаметром 8 мм, соединенной с холодильником через шлиф; шарикового холодильника *10* (7—8 шаров, длина шариковой части 28—30 см, диаметр 4 см); приемника *11* (стакан или колба с меткой на 250 см^3); термометра *7* на 200 °С с ценой деления 2°. Соединения через шлиф допускается заменять соединениями с помощью резиновых пробок;

электрод фторселективный измерительный (черт. 7), состоящий из стеклянного корпуса *3* (трубка длиной 120 мм, диаметром 11 мм); каучуковой трубки *4* длиной 15 мм, диаметром 6 мм, плотно укрепленной на нижнем узком конце корпуса; мембраны *5*, изготовленной из фтористого лантана, высотой 2 мм, диаметром 5 мм, вмонтированной в основание каучуковой трубки; резиновой пробки *1*; серебряной проволоки *2*, покрытой хлористым серебром (можно использовать проволоку из хлорсеребряного электрода). Электрод заполняют 0,1 моль/дм^3 раствором фтористого калия и хлористого калия, взятых в соотношении 1:1;

электрод вспомогательный хлорсеребряный, каломельный или меркурсульфатный;

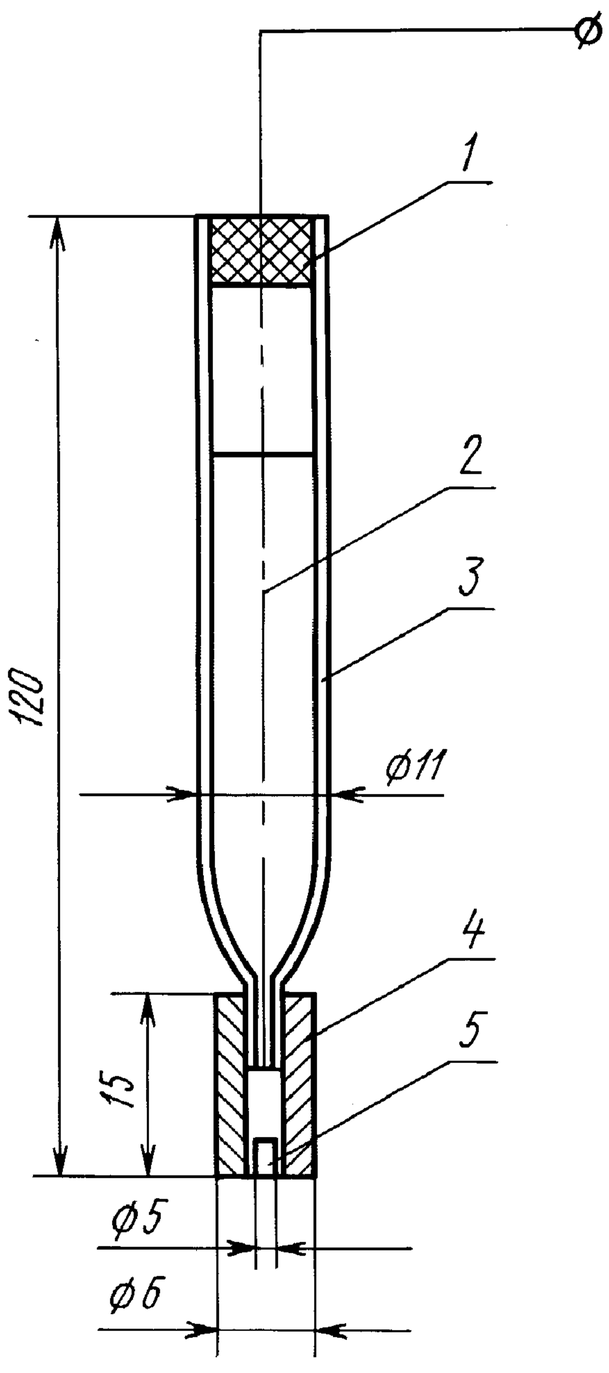
фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56-М (или другого типа), позволяющий измерять оптическую плотность в области длин волн 580—590 нм;

Аппарат для отгонки фтора



Черт. 6

Фторселективный электрод



Черт. 7

pH-метр типов pH-340, pH-341, ЛПУ-01 с лабораторным датчиком ДЛ-01 или других типов;

мешалка магнитная;

алюминий азотнокислый по ГОСТ 3757, раствор молярной концентрации 0,001 моль/дм^3;

аммиак водный по ГОСТ 3760 и раствор молярной концентрации c (NH_4OH) = 0,2 моль/дм^3; готовят следующим образом: 28 г аммиака помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают;

арсеназо 1 (уранон), раствор с массовой долей 0,07 %;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

кислота уксусная по ГОСТ 61 и раствор молярной концентрации c (CH_3COOH) = 0,2 моль/дм^3; готовят следующим образом: 12 г ледяной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают;

раствор буферный pH 4,5; готовят следующим образом: смешивают 728 см^3 0,2 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты и 272 см^3 раствора аммиака. pH буферного раствора проверяют на pH-метре;

кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1;

кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор с массовой долей 2 %;

калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор молярной концентрации c (KOH) = 0,1 моль/дм^3;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, насыщенный раствор;

медь сернокислая по ГОСТ 4165;

натрий фтористый по ГОСТ 4463;

раствор *А*, содержащий 0,1 мг фтора в 1 см^3; готовят следующим образом: 0,2211 г фтористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в воде, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор *Б*, содержащий 0,01 мг фтора в 1 см^3; готовят следующим образом: отбирают 10 см^3 раствора *А*, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают;

песок кварцевый, мелко истертый (размер зерен примерно 0,2 мм). Песок отмучивают водой, кипятят в концентрированной соляной кислоте 15—20 мин, промывают горячей водой, сушат и прокаливают в муфельной печи при 700—800 °С в течение 1 ч;

фенолфталеин (индикатор), раствор с массовой долей 1 %; готовят следующим образом: 1 г индикатора растворяют в 25 см^3 спирта, разбавляют до 100 см^3 водой и перемешивают;

аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117;

раствор буферный pH 5,7—5,9; готовят следующим образом: 231 г уксуснокислого аммония растворяют в 1 дм^3 воды и доводят pH раствора до 5,7—5,9 добавлением уксусной кислоты, pH раствора проверяют на pH-метре;

раствор *В*, содержащий 10^{-1} мг-йон/см^3 фтора; готовят следующим образом: 2,1000 г фтористого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 200 см^3 воды, 100 см^3 буферного раствора с pH 5,7—5,9, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор *Г*, содержащий 10^{-2} мг-йон/см^3 фтора; готовят разбавлением раствора *В* в 10 раз следующим образом: отбирают пипеткой 50 см^3 раствора *В*, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 200 см^3 воды, 90 см^3 буферного раствора с pH 5,7—5,9, доводят до метки водой и перемешивают;

раствор *Д*, содержащий 10^{-3} мг-йон/см^3 фтора; готовят разбавлением раствора *Г* в 10 раз следующим образом: отбирают пипеткой 50 см^3 раствора *Г*, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 200 см^3 воды, 90 см^3 буферного раствора с pH 5,7—5,9, доводят водой до метки и перемешивают;

растворы *Е, Ж* и *З*, содержащие соответственно 10^{-4}, 10^{-5} и 10^{-6} мг-йон/см^3 фтора; готовят аналогичным образом, прибавляя каждый раз 90 см^3 буферного раствора с pH 5,7—5,9 на объем 500 см^3.

Растворы *В, Г, Д, Е, Ж* и *З* содержат соответственно 1900; 190; 19; 1,9; 0,19; 0,019 мг/дм^3 фтора.

Растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

3.8, 3.8.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).**

3.8.2. **Фотоколориметрический метод**

3.8.2.1а. *Сущность метода*

Метод основан на ослаблении интенсивности окраски комплекса с арсеназо в присутствии фтор-иона, образующего с алюминием более прочный бесцветный комплекс. Уменьшение оптической плотности пропорционально содержанию фтор-иона.

Значения показателя точности при определении фтора приведены в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля фтора, %	Показатель точности, %
От 0,005 до 0,010 включ.	±0,001
Св. 0,010 » 0,020 »	±0,003
» 0,020 » 0,050 »	±0,004
» 0,050	±0,006

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.8.2.1. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика готовят образцовые растворы. Для этого в мерные колбы вместимостью по 50 см^3 отбирают пипеткой или микробюреткой 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 см^3 раствора

В, что соответствует 5; 10; 20; 30; 40 и 50 мкг фтора; прибавляют пипеткой 1,5 см^3 раствора арсеназо, нейтрализуют по каплям раствором гидроокиси калия до малиновой окраски, затем прибавляют раствор соляной кислоты с массовой долей 2 % до перехода малиновой окраски в оранжевую, после чего прибавляют 2 см^3 раствора азотнокислого алюминия, 10 см^3 буферного раствора, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор перемешивают после каждого прибавления реактива. Одновременно готовят раствор сравнения следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 прибавляют 20 см^3 воды, 1,5 см^3 раствора арсеназо и далее все реактивы, как указано выше.

Через 15 мин измеряют значения оптических плотностей образцовых растворов относительно оптической плотности раствора сравнения, применяя светофильтр с областью светопропускания 580—590 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержащиеся в образцовых растворах количества фтора в микрограммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей. Каждая точка градуировочного графика должна представлять собой среднее арифметическое результатов трех параллельных измерений.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

3.8.2.2. *Проведение анализа*

1 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в дистилляционную колбу, прибавляют 0,5—1 г кварцевого песка, 2 г сернокислой меди, 60—100 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1 (в зависимости от вместимости дистилляционной колбы), несколько кусочков битого стекла для более равномерного кипения и присоединяют к холодильнику.

Парообразователь наполняют водой более чем наполовину, прибавляют 5 см^3 гидроокиси калия, 1—2 капли марганцовокислого калия, несколько стеклянных капилляров и нагревают до кипения при открытом кране *3*, выпуская пар в воздух; кран *4* при этом закрыт (см. черт. 6).

Затем нагревают раствор в дистилляционной колбе до 135—142 °С и впускают пар через кран *4*, закрыв кран *3*, в таком количестве, чтобы отгонка продолжалась не менее 1,5 ч. Во время всей отгонки поддерживают температуру 135—142 °С.

Кремнефтористоводородная кислота и пары воды конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике. Собирают 250 см^3 дистиллята. При содержании фтора в пробе 0,01—0,05 % дистиллят собирают в мерную колбу вместимостью 250 см^3. При меньшем содержании фтора дистиллят (250 см^3) нейтрализуют раствором едкого кали в присутствии одной капли фенолфталеина и выпаривают в платиновой чашке до 50—70 см^3. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 20—25 см^3 раствора, содержащего 5—40 мкг фтора, и помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Прибавляют пипеткой 1,5 см^3 раствора арсеназо и далее проводят анализ, как указано в п. 3.8.2.1.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Массовую долю фтора в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

3.8.2.3. *Обработка результатов*

Массовую долю фтора (X_5) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000000},$$

где a — количество фтора, найденное по градуировочному графику, мкг;

V — объем мерной колбы для разбавления, см^3;

V_1 — объем аликвотной части анализируемого раствора, см^3 ;

m — масса навески колчедана, г.

Разность между результатами двух параллельных определений и результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля фтора, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	параллельных определений ($d_{сх}$)	анализов (D)
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,002
Св. 0,010 » 0,020 »	0,002	0,004
» 0,020 » 0,050 »	0,004	0,006
» 0,050 » 0,100 »	0,006	0,009

Фотоколориметрический метод определения содержания фтора является арбитражным.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.8.2.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют периодически не реже одного раза в квартал, используя метод добавок.

Результаты анализа проб признаются правильными, если найденная величина добавки отличается от введенной ее величины не более чем на $0{,}71\sqrt{D_1^2 + D_2^2}$, где D_1 и D_2 — допускаемое расхождение двух результатов анализа пробы и пробы с добавкой, соответственно.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.8.3. **Потенциометрический метод (с применением фторселективного электрода)**

3.8.3.1а. *Сущность метода*

Метод основан на измерении эдс, возникающий между фторидселективным электродом и электродом сравнения в анализируемом растворе при pH 5,7—5,9. Значение эдс пропорционально логарифму концентрации фтор-ионов.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.8.3.1. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика используют растворы *В, Г, Д, Е, Ж* и *З*, содержащие 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5} и 10^{-6} мг-йон/см^3 фтора. В сухие стаканы вместимостью по 50 см^3 наливают около 30 см^3 раствора *В, Г, Д, Е, Ж* или *З*, погружают фторселективный и хлорсеребряный электроды и, начиная с минимальной концентрации, измеряют потенциал раствора в милливольтах. Во время измерения растворы перемешивают магнитной мешалкой.

Отсчет милливольт начинают через 1—5 мин (в зависимости от концентрации фтора). Чем меньше фтора, тем больше времени нужно выждать до момента отсчета.

По полученным данным строят градуировочный график на полулогарифмической бумаге, откладывая на оси абсцисс концентрации фтора в мг-йон/см^3, а на оси ординат — соответствующие им потенциалы в милливольтах.

3.8.3.2. *Проведение анализа*

Для определения фтора используют дистиллят (250 см^3), полученный по п. 3.8.2.2.

Отбирают пипеткой 20 см^3 дистиллята, помещают в сухой стакан вместимостью 50 см^3, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина, нейтрализуют по каплям аммиаком до малинового окрашивания, затем при перемешивании добавляют пипеткой 5 см^3 буферного раствора с pH 5,7—5,9.

Опускают электроды и при перемешивании через 2—3 мин производят отсчет потенциала в милливольтах.

Определение фтора начинают с минимальной концентрации, промывая после каждого измерения электрод водой (меняя воду) до тех пор, пока промывная вода не будет давать показания по прибору в милливольтах, равные показаниям исходной дистиллированной воды.

По окончании измерения и отмывки водой фторселективный электрод вынимают из стакана, оставляя в воде хлорсеребряный электрод.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Массовую долю фтора в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

3.8.3.3. *Обработка результатов*

Массовую долю фтора (X_6) в процентах вычисляют по формуле

$$X_6 = \frac{a \cdot 19 \cdot V \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2 \cdot 1000},$$

где a — количество фтора, найденное по градуировочному графику, мг-йон/см^3;

19 — атомная масса фтора;

V — объем мерной колбы для разбавления, см^3;

V_1 — объем аликвотной части анализируемого раствора, взятый для измерения, с учетом буферного раствора, равный 25 см^3;

V_2 — объем аликвотной части анализируемого раствора, взятый для измерения, см^3 ;

m — масса навески колчедана, г.

Расхождения между результатами определений — по п. 3.8.2.3.

3.8.4. **Объемный метод определения массовой доли фтора (для продукта, поставляемого на экспорт)**

Метод основан на титровании ионов фтора раствором азотнокислого тория в буферном растворе в присутствии ализаринового красного С как индикатора.

3.8.4.1. Применяемые аппаратура, реактивы и растворы — по п. 3.8.1 и кроме того:

раствор буферный, готовят следующим образом: 2 г гидроокиси натрия и 9,5 г монохлоруксусной кислоты растворяют в 100 $см^3$ воды;

кислота хлорная;

кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:50;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор молярной концентрации 1 моль/$дм^3$;

натрий фтористый по ГОСТ 4463, раствор 0,0526 моль/$дм^3$; готовят следующим образом: 2,211 г фтористого натрия перекристаллизованного и высушенного при 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в воде, доводят водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 1 мг фтора. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде;

торий азотнокислый, раствор молярной концентрации 0,0526 моль/$дм^3$; готовят следующим образом: 6,9025 г азотнокислого тория ($Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$) помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в воде, доводят до метки водой и перемешивают;

ализариновый красный С (индикатор), раствор с массовой долей 0,05 %;

кремния двуокись по ГОСТ 9428;

кислота монохлоруксусная;

кварц или стекло.

3.8.3.3, 3.8.4, 3.8.4.1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.8.4.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика готовят образцовые растворы. Для этого в колбы вместимостью по 100 $см^3$ отбирают 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 ... 2 $см^3$ раствора фтористого натрия, что соответствует 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; ...; 2 мг фтора, разбавляют до 40 $см^3$ водой и прибавляют три капли индикатора. К полученному раствору прибавляют раствор гидроокиси натрия до слабо-розовой окраски, затем раствор соляной кислоты до слабо-желтой окраски, прибавляют 1 $см^3$ буферного раствора и титруют из микробюретки раствором азотнокислого тория до перехода окраски в оранжевую.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержащиеся в образцовых растворах количества фтора в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующее количество азотнокислого тория, израсходованное на титрование, в миллилитрах.

3.8.4.3. *Проведение анализа*

10 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, помещают в дистилляционную колбу (см. черт. 6), прибавляют 0,1 г двуокиси кремния, 30 $см^3$ серной кислоты и несколько кусочков битого кварцевого стекла для более равномерного кипения. Парообразователь наполняют водой более чем наполовину, положив в него также несколько кусочков битого стекла, нагревают до кипения при открытом кране *3*, выпуская пар в воздух; при этом кран *4* закрыт. Затем нагревают раствор в дистилляционной колбе до 130—135 °С и впускают в нее пар, открывая кран *4* и закрывая кран *3*. В течение всей отгонки поддерживают температуру 130—135 °С.

Кремнефтористоводородная кислота и пары воды конденсируются в холодильнике и собираются в приемнике. Собирают 250 $см^3$ дистиллята. Осажденную в дистилляте серу отфильтровывают, фильтрат нейтрализуют раствором гидроокиси натра, прибавляют 1—2 $см^3$ раствора гидроокиси натра в избыток и выпаривают фильтрат до 20 $см^3$. Полученный раствор снова переводят в дистилляционную колбу, нейтрализуют хлорной кислотой, прибавляют 5 $см^3$ ее в избыток, прибавляют 0,1 г двуокиси кремния и повторяют отгонку при 130—135 °С. Дистиллят (около 80 $см^3$) собирают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают 25 $см^3$ раствора в коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют одну каплю индикатора и по каплям раствор гидроокиси натрия до появления красной окраски раствора, затем приливают соляную кислоту до перехода окраски раствора в желтую. Раствор разбавляют до 40 $см^3$ водой, прибавляют 2—3 капли индикатора, 1 $см^3$ буферного раствора и титруют из микробюретки раствором азотнокислого тория до перехода окраски раствора в оранжевую. Титрование проводят при дневном свете на белом фоне.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Массовую долю фтора в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

3.8.4.4. *Обработка результатов*

Массовую долю фтора (X_7) в процентах вычисляют по формуле

$$X_7 = \frac{a \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где a — количество фтора, найденное по градуировочному графику, мг;

V — вместимость мерной колбы, $см^3$;

m — масса навески колчедана, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, $см^3$.

Расхождение между результатами определений — по п. 3.8.2.3.

3.8.4.3, 3.8.4.4. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.9. Определение массовой доли влаги — по ГОСТ 13170.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.9.1—3.9.3, 3.10, 3.10.1—3.10.4. **(Исключены, Изм. № 3).**

3.11. Определение гранулометрического состава

3.11.1. *Применяемые приборы:*

набор сит с сетками № 2 К и 005 К по ГОСТ 6613.

3.11.2. *Проведение анализа*

Навеску флотационного серного колчедана массой 500 г помещают на верхнее сито с сеткой № 2 К, под которым находится сито с сеткой № 005 К, и промывают тонкой струей воды до получения чистого слива, предварительно замочив навеску в воде на 0,5—1 ч.

Материал, оставшийся на ситах, высушивают до постоянной массы при (105±2) °С и взвешивают на технических весах с погрешностью не более 0,01 г.

Гранулометрический состав колчедана выражают в процентах содержания классов: плюс 2 мм и минус 0,05 мм.

Потери при анализе не должны превышать 1 %.

Для продукта, поставляемого на экспорт, берут 500 г флотационного серного колчедана, высушенного при 105 °С, просеивают через сито с сеткой № 2 К в течение 15 мин вручную или на механическом встряхивателе. Остатка на сите не должно быть.

3.11.1, 3.11.2. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.12. Определение массовой доли хлора

3.12.1. **Нефелометрический метод**

3.12.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на образовании суспензии хлористого серебра при взаимодействии азотнокислого серебра с ионами хлора и измерении интенсивности помутнения раствора. В качестве стабилизатора суспензии используют борную кислоту (при массовой доле хлора от 0,001 до 0,05 %).

Значения показателей точности при определении массовой доли хлора приведены в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля хлора, %	Показатель точности, %
От 0,001 до 0,002 включ.	±0,0010
Св. 0,002 » 0,005 »	±0,0015
» 0,005 » 0,010 »	±0,0030
» 0,010 » 0,020 »	±0,0060

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.12.1.2. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56 или КФК-2 (или других типов), позволяющий измерять оптическую плотность в области длин волн 420—450 нм;

фильтры бумажные обеззоленные плотные и средней плотности;

кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:50 и раствор с массовой долей 25 %;

кислота борная по ГОСТ 9656, раствор с массовой долей 3 %;

аммиак водный по ГОСТ 3760, растворы с массовой долей 2 % и молярной концентрации c (NH_4OH) = 0,25 моль/дм^3;

водорода перекись по ГОСТ 10929;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, растворы молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и 0,01 моль/дм^3; допускается приготовление из стандарт-титра;

калий азотнокислый по ГОСТ 4217, раствор молярной концентрации 0,25 моль/дм^3;

буферная смесь; готовят смешением растворов аммиака молярной концентрации 0,25 моль/дм^3, азотнокислого серебра молярной концентрации 0,01 моль/дм^3 и азотнокислого калия молярной концентрации 0,25 моль/дм^3 в соотношении 1:1:1;

натрий хлористый по ГОСТ 4233;

стандартные растворы хлора:

раствор *А*, содержащий в 1 см^3 1 мг хлора, готовят растворением навески хлористого натрия массой 1,6480 г в 1000 см^3 воды;

раствор Б, содержащий в 1 см^3 0,02 мг хлора, готовят следующим образом: отбирают пипеткой 5 см^3 раствора А, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

3.12.1.3. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика готовят образцовые растворы. Для этого в мерные колбы вместимостью по 50 см^3 отбирают пипеткой 1, 2, 4, 6, 8 и 10 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 мг хлора. В каждую колбу последовательно добавляют по 3 см^3 раствора борной кислоты, по 2 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, разбавляют водой до объема 40 см^3 , приливают по 1 см^3 раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, разбавляют водой до метки и перемешивают. Растворы выдерживают в темном месте в течение 20—25 мин, затем измеряют оптическую плотность растворов относительно раствора сравнения на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр при длине волны 420—450 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм.

Раствор сравнения готовят следующим образом. В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 3 см^3 раствора борной кислоты, 2 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 25 % и разбавляют водой до объема 40 см^3. Затем приливают 1 см^3 раствора азотнокислого серебра концентрации 0,1 моль/дм^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержащуюся в образцовых растворах массу хлора в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

3.12.1.4. *Проведение анализа*

2—5 г колчедана взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г и помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Смачивают водой, добавляют 1 см^3 азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и приливают небольшими порциями 60—70 см^3 азотной кислоты и 20 см^3 перекиси водорода, прибавляя небольшими порциями до прекращения бурной реакции, и оставляют на 30—40 мин. Раствор разбавляют водой в соотношении 1:1 и приливают аммиак до полного выпадения осадка гидроокиси железа, выдерживают в теплом месте плиты в течение 10—15 мин.

Осадок фильтруют на фильтре средней плотности и промывают 5—7 раз теплой водой. Объем фильтрата не должен превышать 250—300 см^3.

В фильтрат добавляют 3—3,5 см^3 раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 и небольшими порциями раствор азотной кислоты с массовой долей 25 % в присутствии универсальной индикаторной бумаги (pH = 4—5) до появления мути хлорида серебра. Выдерживают в течение 10—15 мин для коагуляции осадка. Затем фильтруют через плотный фильтр и промывают 5—6 раз холодным раствором азотной кислоты (1:50). Фильтрат отбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют в 20—30 см^3 буферной смеси и промывают сначала 2 %-ным раствором аммиака, затем холодной водой, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 20—40 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, приливают 3 см^3 раствора борной кислоты, 2 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 25 %, раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива, разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Оставляют в темном месте на 20 мин, затем измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 3.12.1.3.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

Массу хлора в анализируемом растворе находят по градуировочному графику.

При определении водорастворимых хлоридов навеску колчедана массой 5 г помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 150—200 см^3 воды и встряхивают в течение 7—10 мин, затем разбавляют водой до метки. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Отбирают аликвотную часть 2—25 см^3 (в зависимости от массовой доли хлора) и помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Далее анализ продолжают, как описано в п. 3.12.1.3.

3.12.1.5. *Обработка результатов*

Массовую долю хлора (X_{10}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{10} = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

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

V — вместимость мерной колбы, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески колчедана, г.

Разность между результатами двух параллельных определений и результатами анализов, полученными в двух лабораториях, а также в одной лаборатории, но в различных условиях при доверительной вероятности P = 0,95, не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости (D), приведенных в табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля хлора, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений (d_{cx})	анализов (D)
От 0,0010 до 0,0020 включ.	0,0008	0,0015
Св. 0,002 » 0,005 »	0,0010	0,0020
» 0,005 » 0,010 »	0,0030	0,0050
» 0,010 » 0,020 »	0,0060	0,0090
» 0,020 » 0,050 »	0,0080	0,0100

3.12.1.2—3.12.1.5. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

3.12.1.6. Контроль правильности результатов анализа — по п. 3.8.2.4.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

3.12.2. **Потенциометрический метод** (применяется в случае появления желтой окраски раствора при добавлении азотнокислого серебра).

3.12.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на потенциометрическом титровании анализируемого раствора, содержащего хлор-ион, раствором азотнокислого серебра. В качестве индикаторного электрода применяют серебряный электрод, в качестве вспомогательного — стеклянный (при массовой доле хлора 0,005—0,05 %).

Значения показателя точности приведены в табл. 6.

3.12.2.2. *Применяемые аппаратура, реактивы и растворы:*

pH-метр любого типа с комплектом электродов серебряного (индикаторного) и стеклянного (вспомогательного);

фильтры бумажные обеззоленные плотные и средней плотности;

кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор с массовой долей 25 %;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор молярной концентрации 0,01 моль/дм^3.

3.12.2.3. *Проведение анализа*

Навеску колчедана массой 25—30 г, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 150—170 см^3 воды, встряхивают в течение 5 мин, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтруют через плотный фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата.

Отбирают 5—25 см^3 фильтрата и помещают в стакан для титрования. Приливают 2 см^3 раствора азотной кислоты с массовой долей 25 % и перемешивают. Опускают в раствор электроды, включают мешалку и титруют раствором азотнокислого серебра до обнаружения скачка потенциала, отвечающего конечной точке титрования. Титрование проводят добавлением в анализируемый раствор 2—3 капель раствора азотнокислого серебра и каждый раз записывают значение потенциала после достижения постоянства э.д.с.

После достижения скачка потенциала продолжают титрование по каплям до тех пор, пока изменение потенциала станет незначительным.

Одновременно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта.

3.12.2.4. *Обработка результатов*

Массовую долю хлора (X_{10}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{10} = \frac{V \cdot 35{,}5 \cdot 0{,}01 \cdot 250 \cdot K \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000},$$

где V — объем раствора азотнокислого серебра, израсходованный на титрование, см^3;

K — коэффициент молярности раствора азотнокислого серебра;

250 — вместимость мерной колбы, см^3 ;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

0,01 — молярная концентрация раствора азотнокислого серебра, моль/дм^3;

35,5 — молекулярная масса хлора, г;

m — масса навески колчедана, г.

Расхождения между результатами двух параллельных определений и между анализами приведены в табл. 7.

При разногласиях в оценке массовой доли хлора анализ проводят нефелометрическим методом.

3.12.2.1—3.12.2.4. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

4. УПАКОВКА, МАРКИРОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

4.1. Серный флотационный колчедан транспортируют железнодорожным, автомобильным, речным и морским видами транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на транспорте данного вида.

Дополнительные требования к условиям упаковки и транспортирования серного флотационного колчедана, предназначенного на экспорт, — в соответствии с договором между предприятием и внешнеэкономической организацией.

Железнодорожным транспортом серный флотационный колчедан транспортируют в полувагонах с нижними разгрузочными люками в соответствии с Правилами перевозок грузов и Техническими условиями погрузки и крепления грузов при соблюдении требований ГОСТ 22235.

Транспортные средства и места складирования при перевалках груза в пути следования должны быть тщательно очищены от ранее перевозимых грузов.

В осенне-зимний период серный флотационный колчедан транспортируют в соответствии с правилами перевозки смерзающихся грузов.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.2. **(Исключен, Изм. № 2).**

4.3. Флотационный серный колчедан должен храниться на специально подготовленных площадках в отдельных штабелях в условиях, не допускающих смешение с другими видами продукции или засорение его посторонними примесями. Срок хранения продукта не ограничен.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Старченко С.Ф., Гладышева К.Ф., Зеленская Л.И., Лисицына Е.В., Косымова Г.Х.

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 8 августа 1975 г. № 2104

3. ВЗАМЕН ГОСТ 444—51

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 8.010—90	3.3а.4
ГОСТ 12.1.005—88	1а.1, 1а.2, 1а.4
ГОСТ 12.3.009—76	1а.8
ГОСТ 12.4.021—75	1а.4
ГОСТ 12.4.028—76	1а.7
ГОСТ 61—75	3.8.1
ГОСТ 200—76	3.6.1
ГОСТ 1027—67	3.7.1.1.
ГОСТ 1277—75	3.7.1.1, 3.12.1.2, 3.12.2.2
ГОСТ 1770—74	3.3а.2
ГОСТ 3117—78	3.8.1
ГОСТ 3118—77	3.4.1, 3.6.1, 3.7.1.1, 3.7.2.1, 3.8.1, 3.8.4.1
ГОСТ 3640—94	3.7.1.1, 3.6.1
ГОСТ 3757—75	3.8.1
ГОСТ 3760—79	3.8.1, 3.12.1.2
ГОСТ 3769—78	3.7.2.1
ГОСТ 3778—77	3.6.1
ГОСТ 4038—79	3.7.1.1
ГОСТ 4159—79	3.7.2.1
ГОСТ 4165—78	3.8.1
ГОСТ 4204—77	3.7.1.1, 3.7.2.1, 3.8.1
ГОСТ 4208—72	3.7.2.1
ГОСТ 4212—76	3.7.1.1
ГОСТ 4217—77	3.12.1.2
ГОСТ 4220—75	3.7.2.1
ГОСТ 4233—77	3.6.1, 3.12.1.2
ГОСТ 4328—77	3.4.1, 3.7.1.1, 3.8.4.1
ГОСТ 4461—77	3.6.1, 3.7.1.1, 3.7.2.1, 3.12.1.2, 3.12.2.2
ГОСТ 4463—76	3.8.1, 3.8.4.1
ГОСТ 4517—87	3.4.1, 3.7.1.1
ГОСТ 4518—75	3.6.1
ГОСТ 4658—73	3.6.1
ГОСТ 4919.1—77	3.7.1.1
ГОСТ 6341—75	3.4.1
ГОСТ 6613—86	3.11.1
ГОСТ 6709—72	3.4.1, 3.6.1, 3.7.1.1, 3.8.1
ГОСТ 8864—71	3.7.1.1
ГОСТ 9147—80	3.4.1, 3.5.1
ГОСТ 9428—73	3.8.4.1
ГОСТ 9656—75	3.12.1.2
ГОСТ 9932—75	3.4.1
ГОСТ 10161—83	3.7.2.1
ГОСТ 10929—76	3.4.1, 3.12.1.2
ГОСТ 13170—80	3.9
ГОСТ 14180—80	2.3, 3.1
ГОСТ 18300—87	3.4.1, 3.8.1
ГОСТ 20289—74	3.7.1.1

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 20490—75	3.8.1
ГОСТ 22235—76	4.1
ГОСТ 23932—90	3.5.1
ГОСТ 24104—88	3.3а.2
ГОСТ 24363—80	3.4.1, 3.8.1
ГОСТ 25336—82	3.3а.2, 3.4.1, 3.5.1, 3.7.1.1
ГОСТ 25794.1—83	3.4.1
ГОСТ 27329—87	3.3а
ГОСТ 29227—91	3.3а.2
ГОСТ 29251—91	3.3а.2

5. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 27.06.91 № 1132

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1997 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в феврале 1981 г., декабре 1986 г., июне 1991 г. (ИУС 4—81, 4—87, 10—91)

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Н.Л. Шнайдер*
Компьютерная верстка *А.С. Юфина*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 10.11 .97. Подписано в печать 04.12.97.
Усл.печ.л. 3,26. Уч.-изд.л. 2,70. Тираж 129 экз. С 1192. Зак. 871.

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