

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ( В И М С )



Научный совет по аналитическим  
методам

## ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Инструкция № 1-X

### СЕРА

МОСКВА - 1965 г.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР  
Научный Совет по аналитическим методам при ВИМСе

Химико-аналитические методы  
Инструкция № I - X

ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ  
СЕРЫ

Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального  
сырья (ВИМС)  
Москва, 1965

В соответствии с приказом Госгеолкома СССР № 229 от  
18 мая 1964 г. инструкция № I ~ X рассмотрена и рекомендо-  
вана Научным Советом по аналитическим методам к применению для  
анализа рядовых проб.

(Протокол № I от 25.XII.64 г.)

Председатель НСАН

В.Г.Сочеванов

Председатель секции  
химико-аналитических методов

К.С.Пахомова

Ученый секретарь

Р.С.Фридман

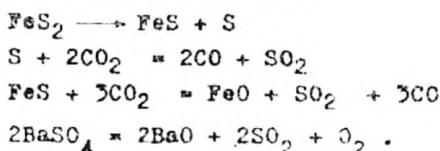
Инструкция № I - X рассмотрена и соответствует с приказом Государственного геологического комитета № 229 от 18.У.64 г. Научным Советом по аналитическим методам (протокол № I от 25.XII.64 г.) и утверждена ВИМСом с введением в действие с I/VII-65 г.

## ЙОДОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ<sup>X/</sup>

### Сущность метода

Метод заключается в прокаливании навески исходного материала в токе углекислоты при температуре 1300°С (I).

При этом проходят следующие реакции:



Образовавшаяся двуокись серы выносится током углекислого газа в сосуд для титрования, в котором поглощается водой. Полученный раствор сернистой кислоты оттитровывают раствором йода в присутствии крахмала в качестве индикатора. Сожжение серы в атмосфере углекислоты происходит стехиометрически, что позволяет пользоваться теоретическим титром раствора йода независимо от состава анализируемого материала.

Метод пригоден для анализа железных, марганцевых, титано-магнетитовых и др. руд, а также шлаков, известняков, доломитов, бокситов, но не пригоден для анализа металлов и веществ, содержащих большие количества свободного углерода.

Метод применим для определения общей серы при содержании ее 0,001 - 3,5% из навесок 1,0-0,1 г.

Метод по точности не уступает весовому определению серы, но значительно более производителен. Продолжительность одного определения составляет 15-20 мин.

<sup>X/</sup> Внесена в НСАМ химико-аналитической лаборатории ВИМСа, 1964г.

## Допустимые расхождения (2)

Содержание серы, вес.%	Допустимые расхождения, отн.%
1,0 - 10,0	10 - 4
0,05 - 1,0	20 - 10
0,01 - 0,05	50 - 20
0,001 - 0,01	100 - 50 <sup>x/</sup>

## Реактивы и материалы

1. 0,005 н. раствор двухромовокислого калия. Растворяют 0,2451 г дважды перекристаллизованной и высушенной при 150°С соли в 1 л дистиллированной воды.

2. 0,005 н. раствор йода. В бикссе с притертой крышкой отвешивают 0,63 г кристаллического возгонянного йода, 10 г йодистого калия и растворяют в 15 мл дистиллированной воды (в этом же бикссе). Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л с хорошо пришлифованной пробкой, доливают водой до метки, перемешивают и хранят в темноте.

Титр приготовленного раствора йода устанавливают по титрованному раствору тиосульфата натрия следующим образом: в коническую колбу емкостью 250 мл наливают 50 мл дистиллированной воды, приливают из бюретки точно отмеренные 20 мл раствора йода, перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-желтого окрашивания. Затем приливают 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Титр раствора йода вычисляют по формуле:

$$T J_2 / Na_2S_2O_3 = \frac{T \cdot A \cdot 126,92}{B \cdot 248,194},$$

где: Т - титр раствора тиосульфата, выраженный в граммах;

А - количество мл раствора тиосульфата, пошедшее на титрование йода;

В - количество мл раствора йода, взятое для титрования.

1 г/эквивалент йода - 126,92

1 г/эквивалент тиосульфата - 248,194.

<sup>x/</sup> На основании опыта химико-аналитической лаборатории ВИМСа.  
4.

З. 0,005 н. раствор серноватистокислого натрия (тиосульфата) (3). 1,25г х.ч. тиосульфата ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют в 1 л свежепропарченной дистиллированной воды и прибавляют 1 мл хлороформа для придания раствору большей устойчивости. Колбу плотно закрывают, хорошо перемешивают и оставляют стоять в течение 10-12 дней. Раствор рекомендуется хранить в бутылке из темного стекла, непосредственно соединенной с бюреткой. Раствор должен быть изолирован от углекислоты воздуха при помощи трубок с натронной известью. Титр раствора тиосульфата устанавливают по раствору двухромовокислого калия: в коническую колбу вливают 10 мл серной кислоты 1:20, 10 мл. 4% - ного раствора йодистого калия и точно отмеренные пипеткой 25 мл 0,005 н. раствора двухромовокислого калия. Колбу закрывают пришлифованной пробкой и дают постоять 3-5 мин. в темноте. Затем раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 мл и выделившийся свободный йод титруют раствором серноватистокислого натрия до перехода темно-буровой окраски в светло-желтую, после чего приливают 3 мл 0,5%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения голубой окраски. Титр раствора серноватистокислого натрия вычисляют по формуле:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{248,194 \cdot 0,245I \cdot a}{49,037 \cdot 1000 \cdot b},$$

где: а - количество мл раствора двухромовокислого калия;  
 в - количество мл раствора серноватистокислого натрия,  
 пошедшее на титрование йода, выделившегося из йодистого калия;

49,037 - 1 г/эквивалент бихромата калия.

Титр раствора серноватистокислого натрия проверяют один раз в неделю.

4. Крахмал, 0,5%-ный раствор, свежеприготовленный. 0,5 г крахмала размешивают в 5 мл холодной воды. Полученную эмульсию медленно вливают при помешивании в 100 мл кипящей воды и кипятят в течение 2-3 мин.

### Аппаратура

1. Электрическая трубчатая печь с силитовыми стержнями; температура нагрева до  $1300^{\circ}\text{C}$ .
  2. Фарфоровая трубка для прокаливания длиной 70–75 мм, внутренним диаметром 18–20 мм. Перед употреблением фарфоровую трубку очищают от загрязнения и осторожно прокаливают в печи при  $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ .
  3. Фарфоровые лодочки № 1 (длина 70 мм, ширина 9 мм, высота 7–8 мм) или № 2 (длина 95 мм, ширина 12 мм, высота 10 мм). Перед употреблением лодочки прокаливают в муфельной печи при температуре около  $1100^{\circ}\text{C}$ .
  4. Крючок из жаростойкой проволоки диаметром 2–2,5 мм и длиной около 400 мм для вдвигания лодочек в трубку печи.
  5. Баллон с углекислотой или прибор для получения углекислоты.
  6. Система очистки углекислоты:
    - а) склянка Тищенко с 5%–ным раствором сирнокислой меди;
    - б) склянка Тищенко с 5%–ным раствором марганцевокислого калия;
    - в) колонка с прокаленным хлористым кальцием.
- Все части установки соединяют при помощи резиновых трубок плотно встык, чтобы двуокись серы не приходила в соприкосновение с резиной. Перед сборкой установки резиновые трубы и пробки тщательно промывают раствором аммиака, затем горячей водой и сушат в сушильном шкафу при температуре  $100^{\circ}\text{C}$ .
- #### Подготовка к анализу
- Нагревают печь (рис. I, I) до  $1300^{\circ}\text{C}$ . Для проверки герметичности установки закрывают кран Б (при открытом кране А) ипускают ток углекислоты. Если спустя некоторое время прохождение пузырьков углекислоты через склянку Тищенко прекратится, это значит, что установка герметична. Затем устанавливают соотношение между титрованными растворами йода и тиосульфата. Для этого пропускают ток углекислоты через всю установку в течение нескольких минут, и, не прекращая тока  $\text{CO}_2$ , наполняют поглотительный сосуд (рис. I, 6) на две трети дистиллированной водой.

лизированной водой, точно отмеривают из бюретки 10 мл раствора йода, добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата до бледно-голубой окраски. Это титрование повторяют 2-3 раза. Среднее значение является коэффициентом для перехода от тиосульфата к йоду. Соотношение между растворами йода и тиосульфата проверяют каждый день. По окончании подготовительных операций приступают к выполнению анализа.

#### Ход анализа

Навеску руды помещают в прокаленную лодочку. Величина навески зависит от содержания серы:

при 0,001 - 0,01 - 0,1% S	- 1,0 г
при 0,1 - 1,5 % S	- 0,25 г
при 1,5 - 3,5 % S	- 0,1 г

Наполняют поглотительный сосуд на две трети объема дистilledированной водой, приливают точно отмеренный раствор йода, объем которого зависит от содержания серы:

при 0,001 - 0,01% S	- 10-15 мл
при 0,1 - 1,5 % S	- 10 - 50 мл
при 1,5 - 3,5 % S	- 20 - 50 мл

Добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора крахмала и перемешивают током углекислоты.

Лодочку с навеской руды вводят в фарфоровую трубку (со стороны подачи углекислого газа) при помощи крючка из жаростойкой проволоки, быстро вдвигают лодочку с навеской в наиболее разогретый участок трубы, тотчас же закрывают трубку пробкой ипускают умеренный ток углекислого газа<sup>x/</sup> (при слишком быстром токе могут быть потери серы вследствие неполного поглощения сернистого газа). Прокаливание продолжают 10-15мин., следя за тем, чтобы раствор в поглотительном сосуде все время оставался окрашенным в синий цвет. Через 10-15 минут титруют раствор в поглотительном сосуде раствором тиосульфата до устойчивой в течение 1 мин. бледно-голубой окраски раствора.

<sup>x/</sup> Скорость пропускания углекислого газа 90-100 пузырьков в минуту.

№ 1 - 2

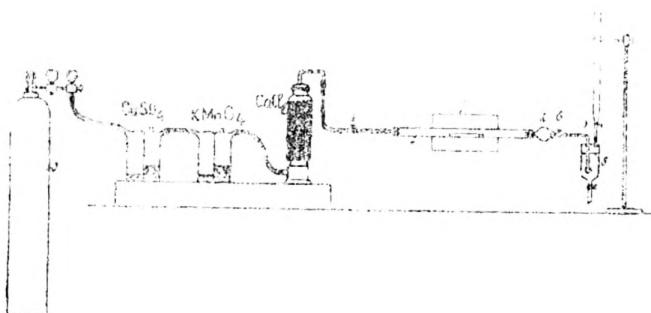


Схема установки для определения серы прокаливанием в токе  
запасного газа.

- 1 - Печь
- 2 - Трубка для прокаливания
- 3 - Баллон с  $\text{CO}_2$
- 4 - Хлоркальциевая трубка, пустая
- 5 - Стеклянная трубка диам. 3-5 мм, вертикальное колено которой оканчивается изаркой с мелкими отверстиями.
- 6 - Сосуд для улавливания  $\text{SO}_2$   
А и Б - крани.

Если раствор окажется случайно перетитрованным, то прибавляют еще несколько мл раствора йода и обратно оттитровывают его избыток тиосульфатом.

Окончив титрование, извлекают из печи лодочку, стараясь при этом не загрязнить фарфоровую трубку остатком навески.

Затем в поглотительный сосуд, промытый водой, наливают новую порцию воды, крахмала и раствора йода.

В фарфоровую трубку вводят следующую лодочку с новой навеской и выполняют определение, как описано выше.

#### Вычисление результатов анализа

Содержание серы рассчитывают по формуле:

$$\% S = \frac{(a-Kb) \cdot T_{S_2/S}}{H} \cdot 100,$$

где: а - объем раствора йода, взятый для титрования, мл;  
в - объем раствора тиосульфата, пошедший на титрование избытка йода, не вошедшего в реакцию, мл;  
К - коэффициент соотношения растворов йода и тиосульфата; (а-Кв) - объем раствора йода, израсходованного на титрование  $SO_2$ ;

Н - навеска;

$T_{S_2/S} = T_{S_2/K_2S_2O_3} \cdot 0,1268$  - титр йода по сере;  
0,1268 - фактор для пересчета веса йода на эквивалентный ему вес серы.

#### Литература

1. Яяликов Ю.С., Сакунов В.И., Ткаченко Н.С. Анализ железных и марганцевых руд. Металлургиздат, 1954.
2. Инструкции по внутрилабораторному контролю качества выполнения химических и количественных спектральных анализов полезных ископаемых в лабораториях системы МГ и ОН СССР, 1950г.
3. Пономарев А.И. Методы химического анализа минералов и горных пород. Том II. М., изд.АН СССР, 1955.

Подписано к печати 26/IX-65г.

Заказ 177 Уч.кнз.и. 0,4 Л103642 Тираж 800

Ротапринт ВИМСа

Выписка из приказа ГГК СССР № 229 от 18 мая 1964 года

7. Министерству геологии и охраны недр Казахской ССР, главным управлением и управлением геологии и охраны недр при Советах Министров союзных республик, научно-исследовательским институтам, организациям и учреждениям Госгеолкома СССР:

а) обязать лаборатории при выполнении количественных анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами, а также Научным советом, по мере утверждения последних ВИМСом.

При отсутствии ГОСТов и методов, утвержденных ВИМСом, разрешить временно применение методик, утвержденных в порядке, предусмотренном приказом от 1 ноября 1954 г. № 998;

в) выделить лиц, ответственных за выполнение лабораториями установленных настоящим приказом требований к применению наиболее прогрессивных методов анализа.

КЛАССИФИКАЦИЯ

лабораторных методов анализа минерального сырья по их назначению  
и достигаемой точности

Категория анализа	Наименование анализа	Назначение анализа	Точность по сравнению с допусками внутрилабораторного контроля	Коэффициент к допускам
I	Особо точный анализ	Арбитражный анализ, анализ эталонов.	Средняя ошибка в 3 раза меньше допусков.	0,33
II	Полный анализ	Полные анализы горных пород и минералов.	Точность анализа должна обеспечивать получение суммы элементов в пределах 99,5-100,5%	
III	Анализ рядовых проб	Массовый анализ геологических проб при разведочных работах и подсчете запасов, а также при контрольных анализах.	Ошибки анализа должны укладываться в допуски	I
IV	Анализ технологических продуктов	Текущий контроль технологических процессов.	Ошибки анализа могут укладываться в расширенные допуски по особой договоренности с заказчиком.	I - 2
V	Особо точный анализ геохимических проб	Определение редких и рассеянных элементов и "элементов-спутников" при близких к клярковым содержаниях.	Ошибки определения не должны превышать половины допуска; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	0,5
VI	Анализ рядовых геохимических проб.	Анализ проб при геохимических и других исследованиях с повышенной чувствительностью и высокой производительностью.	Ошибка определения должна укладываться в удвоенный допуск; для низких содержаний, для которых допуски отсутствуют,-по договоренности с заказчиком.	2
VII	Полуколичественный анализ	Качественная характеристика минерального сырья с ориентировочным указанием содержания элементов, применяемая при металлометрической съемке и др.поисковых геологических работах.	При определении содержания элемента допускается отклонения на 0,5-1 порядок.	I
VIII	Качественный анализ	Качественное определение присутствия элемента в минеральном сырье.	Точность определения не нормируется	