УДК 622.346.1—15:546.284.06 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 15848.12—90
(ИСО 5997—84)

Chromium ores and concentrates.
Methods for determination of silicon dioxide

ОКСТУ 0741

Срок действия с 01.01.92
до 01.01.2002

Настоящий стандарт распространяется на хромовые руды и концентраты и устанавливает фотометрический (при массовых долях от 0,1 до 1 % и от 0,5 до 10 %) и гравиметрический (при массовой доле от 1 до 30 %) методы определения диоксида кремния. Методы определения диоксида кремния по международному стандарту ИСО 5997—84 указаны в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 15848.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на взаимодействии кремниевой кислоты и молибдата аммония с образованием окрашенной в желтый цвет кремнемолибденовой гетерополикислоты, которую восстанавливают аскорбиновой кислотой до окрашенного в синий цвет кремнемолибденового комплексного соединения.

Навеску хромовой руды или концентрата сплавляют со смесью углекислого натрия, тетраборнокислого натрия и азотнокислого калия в платиновом тигле или с пероксидом натрия в железном тигле.

2.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Тигли железные.

gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная 1:1 и раствор с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³ (6 см³ серной кислоты на 1 дм³ воды).

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:3.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Кислота аскорбиновая и раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³, свежеприготовленный.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 (перманганат калия), раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³.

Натрия перекись (пероксид натрия).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия), х.ч.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия), х. ч., обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия), х. ч.

Смесь для сплавления: 100 г безводного углекислого натрия смешивают с 50 г обезвоженного тетраборнокислого натрия, 1 г азотнокислого калия и тщательно растирают в агатовой или кварцитовой ступке. Смесь хранят в закрытой банке.

Спирт этиловый гидролизный ректификованный.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765 (24-оксогептамолибдат (VI) аммония), раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³. Раствор хранят в кварцевом или полиэтиленовом сосуде. Реактив предварительно перекристаллизовывают. Для этого 250 г реактива помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта и дают осадку отстояться в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают под вакуумом на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера, промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Смесь кислот: 5 г лимонной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см³ воды.

Кремния диоксид, ос. ч.

Стандартные растворы диоксида кремния.

Раствор А: 0,1 г диоксида кремния, измельченного и высушенного при 1000—1100 °С до постоянной массы, помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г смеси для сплавления, перемешивают платиновой проволокой, закрывают платиновой крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С в течение 25—30 мин. Плав выщелачивают в полиэтиленовом стакане горячей водой, охлаждают, затем при перемешивании приливают 60—70 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вмести-

мостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,0001 г диоксида кремния.

Раствор Б: 25 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,000005 г диоксида кремния.

Раствор В: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора В содержит 0,00002 г диоксида кремния.

Стандартные растворы хранят в кварцевых или полиэтиленовых сосудах.

2.3. **Фотометрический метод при массовой доле диоксида кремния от 0,1 до 1 %**

2.3.1. Аликвотная часть раствора при массе навески 0,1 г в зависимости от массовой доли диоксида кремния указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля диоксида кремния, %	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,1 до 0,5	10
Св. 0,5 » 1	5

Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г смеси для сплавления, перемешивают платиновой проволокой, накрывают платиновой крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С.

После охлаждения тигель помещают в полиэтиленовый стакан, плав выщелачивают в 40—50 см³ горячей воды. При перемешивании раствора приливают 30 см³ соляной кислоты (1:3), раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора согласно табл. 1. В одну из колб приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония. Растворы в колбах доливают водой до объема 60—70 см³, перемешивают и оставляют на 10 мин. В обе колбы приливают по 5 см³ смеси кислот, доливают водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектрокалориметре с красным светофильтром (область светопропускания 660—680 нм).

В качестве раствора сравнения применяют раствор, в который не добавлен раствор молибденовокислого аммония.

По найденному значению оптической плотности раствора с учетом значения контрольного опыта по градуировочному графику находят массу диоксида кремния.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью по 100 см³ наливают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г диоксида кремния. Шестая мерная колба служит для проведения контрольного опыта. В колбы приливают по 1,5 см³ соляной кислоты (1:3), по 60—65 см³ воды, по 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Затем приливают по 5 см³ смеси кислот, доливают водой до метки, перемешивают и через 15 мин фотометрируют, как указано в п. 2.3.1. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам диоксида кремния в граммах строят градуировочный график.

2.4. Фотометрический метод при массовой доле диоксида кремния от 0,5 до 10 %.

2.4.1. Аликвотная часть раствора при массе навески пробы 0,1 г в зависимости от массовой доли диоксида кремния указана в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля диоксида кремния, %	Аликвотная часть раствора, см³	Масса диоксида кремния в аликвотной части раствора, мкг
0,5—5	10	20—200
1—10	5	20—200

Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,1 г помещают в железный тигель, перемешивают с 2 г пероксида натрия, насыпают сверху еще 1 г пероксида натрия и сплавляют при 700—750 °С в течение 5—7 мин до получения однородного плава. После охлаждения тигель помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 300 см³ и плав выщелачивают 50—70 см³ воды, закрыв стакан полиэтиленовой крышкой.

Тигель вынимают из стакана, обмывают крышку и тигель водой. К раствору при перемешивании приливают 12 см³ соляной кислоты. После растворения гидроксидов раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора согласно табл. 2, приливают 35 см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³. В одну из колб приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и выдерживают в течение 10 мин.

В обе колбы приливают до 15 см³ серной кислоты (1:3), по каплям раствор марганцовокислого калия до розового окрашивания, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты (после приливания

каждого реактива раствор перемешивают), доливают водой до метки и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектрокалориметре в интервале длин волн 630—750 нм или на спектрофотометре при длине волны 810 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, в который не прилит раствор молибденовокислого аммония.

По найденному значению оптической плотности раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта по градуировочному графику находят массу диоксида кремния.

2.4.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020 г диоксида кремния. Седьмая колба служит для проведения контрольного опыта. Во все колбы приливают раствор контрольного опыта, полученного по п. 2.4.1, в объеме, равном объему аликвоты анализируемого раствора, 35 см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³, 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и выдерживают 10 мин. Приливают 15 см³ серной кислоты (1:3), по каплям раствор марганцовокислого калия до розового окрашивания, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты (после добавления каждого реактива раствор перемешивают). Доливают водой до метки и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 2.4.1. В качестве раствора сравнения используют воду.

По найденным значениям оптической плотности растворов с учетом величины контрольного опыта и соответствующим им массам диоксида кремния в граммах строят градуировочный график.

Для построения градуировочного графика допускается использовать растворы стандартных образцов, близких по составу к анализируемым пробам и полученных в соответствии с ходом анализа, изложенным в п. 2.4.1.

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Метод заключается в разложении навески хромовой руды или концентрата в азотной, серной и хлорной кислотах или сплавлении навески с пероксидом натрия, выщелачивании плава водой и выделении кремниевой кислоты в осадок выпариванием раствора с серной кислотой до появления ее паров или до появления паров серной и хлорной кислот при разложении навески смесью кислот. Осадок кремниевой кислоты прокаливают и обрабатывают фтористоводородной кислотой. Массовую долю диоксида кремния на-

ходят по разности в массе осадка до и после его обработки фтористоводородной кислотой.

3.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Тигли железные.

Тигли никелевые.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрия перекись (пероксид натрия).

3.3. **Проведение анализа**

3.3.1. Масса навески хромовой руды или концентрата и количество хлорной кислоты, необходимое для разложения навески, в зависимости от массовой доли диоксида кремния указаны в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля диоксида кремния, %	Масса навески руды или концентрата, г	Количество хлорной кислоты необходимое для разложения навески, см^3
От 0,5 до 1	1	70
Св 1 » 10	0,5	50
» 10 » 30	0,2	30

Навеску руды или концентрата помещают в стакан вместимостью 400 см^3, смачивают водой, приливают 5 см^3 азотной, 10 см^3 серной кислоты и хлорную кислоту согласно табл. 3 и нагревают до начала выделения паров хлорной и серной кислот, накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревание еще 10—15 мин, после чего раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана водой, вновь накрывают стакан стеклом и нагревают до начала выделения паров серной и хлорной кислот и еще 10—15 мин. Эту операцию повторяют до полного разложения навески. Содержимое стакана вновь охлаждают, приливают 100– 150 см^3 горячей воды и нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной

фильтробумажной массы, промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:1) и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывную жидкость собирают в стакан вместимостью 600 см³. Осадок сохраняют. Фильтрат и промывную жидкость выпаривают до появления паров хлорной и серной кислот. Кремниевую кислоту дополнительно выделяют, отфильтровывают и промывают, как указано ранее.

Фильтры с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, приливают 6—7 капель серной кислоты (1:1), 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не доводя до кипения, выпаривают содержимое тигля до удаления паров серной кислоты. Остаток прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы.

3.3.2. При разложении навески сплавлением с пероксидом натрия ее помещают в железный или никелевый тигель, насыпают 8—10 г пероксида натрия и перемешивают, затем еще насыпают сверху 1—2 г пероксида натрия и сплавляют при 700—750 °С, периодически перемешивая содержимое тигля. Тигель охлаждают, помещают в полиэтиленовый или тефлоновый стакан и выщелачивают плав в 150—200 см³ воды. Стакан в процессе выщелачивания накрывают часовым стеклом. Тигель и часовое стекло обмывают горячей водой. К содержимому стакана осторожно приливают соляную кислоту до растворения пироксидов.

Раствор переливают в стеклянный стакан вместимостью 800 см³. Раствор охлаждают, осторожно приливают 60 см³ серной кислоты при массе навески 1 г или 40 см³ при массе навески 0,5 или 0,2 г, перемешивают и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и еще 2—3 мин. Раствор снова охлаждают, осторожно приливают 500—600 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:3) и 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и продолжают нагревание еще 2—3 мин. Соли растворяют, отфильтровывают осадок кремниевой кислоты и промывают его, как указано ранее. Дополнительно выделенный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю диоксида кремния (X_{SiO_2}) в процентах при определении фотометрическим методом вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса диоксида кремния, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.2. Массовую долю диоксида кремния (X_{SiO_2}) в процентах при определении гравиметрическим методом вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком диоксида кремния до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_3 — масса тигля с осадком диоксида кремния в контрольном опыте до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_4 — масса тигля с остатком в контрольном опыте после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m — масса высушенной навески пробы, г.

4.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля диоксида кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,1 до 0,2	0,04
Св. 0,2 » 0,5	0,06
» 0,5 » 1,0	0,10
» 1,0 » 2,0	0,15
» 2,0 » 5,0	0,20
» 5,0 » 10,0	0,30
» 10,0 » 20,0	0,40
» 20,0 » 30,0	0,50

ПРИЛОЖЕНИЕ

РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Определение кремния. Метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии и гравиметрический метод (ИСО 5997—84)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает следующие методы определения содержания кремния в хромовых рудах и концентратах:

метод А: метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии, применимый для продуктов с содержанием кремния от 0,05 до 0,5 % (*m/m*),

метод Б: гравиметрический метод, применимый для продуктов с содержанием кремния от 0,5 до 15 % (*m/m*).

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629).

2. Ссылка

ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629). Руды хромовые и концентраты. Методы химического анализа. Общие требования.

3. Метод А. Спектрометрический метод для содержания кремния от 0,05 до 0,5 % (*m/m*)

3.1. Сущность метода

Разложение навески сплавлением со смесью для сплавления. Растворение плава в воде.

Установление pH раствора соляной кислотой. Взаимодействие кремния с молибдатом аммония и восстановление аскорбиновой кислотой в присутствии лимонной кислоты.

Спектрометрическое измерение при длине волны 810 нм или в области от 620 до 640 нм.

3.2. Реакции

Метод основан на взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой до синего кремнемолибденового комплекса.

3.3. Реактивы

3.3.1. *Смесь для сплавления*

Смешивают 100 г безводного карбоната натрия, 50 г тетрабората натрия (предварительно прокаленного до прекращения вспенивания) и 0,5 г нитрата калия и тщательно растирают в ступке, изготовленной из корунда или твердой стали.

3.3.2. *Молибдат аммония, раствор — 50 г/дм³*

Раствор хранят в сосуде из полиэтилена. При необходимости реактив следует предварительно перекристаллизовать. Для этого 250 г реактива помещают в стакан вместимостью 650 см³ и растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С. Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, прибавляют при перемешивании 300 см³ этилового спирта (96 % м/м) и дают раствору отстояться в течение 1 ч для коагуляции осадка.

Осадок отфильтровывают под вакуумом через фильтр средней плотности, промывают два или три раза спиртом и высушивают на воздухе.

3.3.3. *Соляная кислота, 1,19 г/см³, разбавленная 1:3.*

3.3.4. *Смесь кислот*

Растворяют 5 г лимонной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты в 100 см³ воды.

Используют свежеприготовленную смесь.

3.3.5. *Кремний, стандартный раствор, 50 мг/дм³*

Взвешивают 0,1070 г двуокиси кремния, прокаленной в платиновом тигле при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы, прибавляют 2 г смеси для сплавления (п. 3.3.1), перемешивают платиновой проволокой, накрывают платиновой крышкой и плавят при температуре 1000—1100 °С. Тигель с плавом переносят в стакан вместимостью 1000 см³. При осторожном нагревании растворяют плав в 100—150 см³ раствора карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³. Раствор охлаждают, разбавляют раствором карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³ примерно до 750 см³, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 дм³, доводят раствор до метки раствором карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³ и перемешивают.

Хранят раствор в сосуде из полиэтилена.

Пипеткой отбирают 25 см³ этого раствора в стакан вместимостью 500 см³, разбавляют водой до 350—400 см³, подкисляют соляной кислотой (п. 3.3.3) до установления значения pH, равного 1,5—1,7, измеряя pH при помощи pH-метра (п. 3.4.4), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого стандартного раствора содержит 0,0025 мг кремния

3.4. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование

3.4.1. **Платиновый тигель с платиновой крышкой и платиновой палочкой.**

3.4.2. **Спектрофотометр или**

3.4.3. **Фотоэлектроколориметр.**

3.4.4. **pH-метр.**

3.5. Выполнение работы

3.5.1. *Навеска пробы*

Взвешивают 0,1 г анализируемой пробы*.

3.5.2. *Контрольный опыт*

Контрольный опыт проводят через все стадии анализа.

3.5.3. *Разложение навески*

Переносят навеску пробы (п. 3.5.1) в платиновый тигель (п. 3.4.1), прибавляют 2 г смеси для сплавления (п. 3.3.1), перемешивают платиновой палочкой (п. 3.4.1), накрывают платиновой крышкой (п. 3.4.1) и плавят при температуре 1000—1100 °С. Охлаждают тигель, содержащий плав, и переносят его в стакан из фторопласта вместимостью 250 см³. Растворяют плав в 70—80 см³ воды при осторожном нагревании (если необходимо, раствор фильтруют). Раствор охлаждают, подкисляют соляной кислотой (п. 3.3.3) до установления значения pH, равного 1,5—1,7, контролируя pH при помощи pH-метра (п. 3.4.4), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят раствор до метки водой и перемешивают.

3.5.4. *Подготовка анализируемого раствора*

Пипеткой отбирают соответствующие аликвоты раствора, объем которых зависит от ожидаемого содержания кремния в пробе (табл. 5), в две мерные колбы вместимостью по 100 см³

Таблица 5

Ожидаемое содержание кремния, % (m/m)	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,05 до 0,25	10
» 0,25 » 0,50	5

В каждую колбу прибавляют 1,5 см³ соляной кислоты (п. 3.3.3) и 60—65 см³ воды. В одну из колб прибавляют 5 см³ раствора молибдата аммония (п. 3.3.2), перемешивают и выдерживают раствор в течение 10 мин.

В обе колбы прибавляют смесь кислот (п. 3.3.4), доводят раствор до метки водой, перемешивают и выдерживают в течение 15 мин.

3.6. Спектрометрическое измерение

Измеряют абсорбцию раствора при помощи спектрофотометра (п. 3.4.2) при длине волны 810 нм или при помощи фотоэлектроколориметра (п. 3.4.3) при длине волны от 620 до 640 нм в кюветах длиной от 20 до 50 мм относительно раствора сравнения, к которому не прибавлялся раствор молибдата аммония.

3.7. Построение градуировочного графика

Из бюретки в каждую из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ вводят 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора кремния (п. 3.3.5), соответствующих 0,0; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 и 0,025 мг Si. Прибавляют 1,5 см³ соляной кислоты (п. 3.3.3), 60—65 см³ воды и 5 см³ раствора молибдата аммония (п. 3.3.2), перемешивают и выдерживают раствор в течение 10 мин. Затем прибавляют 5 см³ смеси кислот (п. 3.3.4), доводят до метки водой, перемешивают и выдерживают раствор в течение 15 мин.

Измеряют абсорбцию каждого раствора, как установлено в п. 3.6 с использованием в качестве раствора сравнения нулевой раствор.

Строят градуировочный график путем нанесения значений абсорбции растворов в зависимости от номинального содержания кремния.

3.8. Выражение результатов

3.8.1 *Расчет*

При помощи градуировочного графика (п. 3.7) переводят значения абсорбции в массовую долю кремния в анализируемом растворе, вычитая абсорбцию контрольного опыта.

Массовую долю кремния (X_{Si}) в процентах (*m/m*) вычисляют по формуле

$$X_{Si} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2 \cdot 1000} \cdot K = \frac{m_1}{m_2 \cdot 10} \cdot K,$$

где m_1 — масса кремния в аликвоте анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_2 — масса навески пробы, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания кремния на его содержание в сухом материале.

3.8.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля кремния, % (*m/m*)	Допускаемое расхождение, % (*m/m*)
От 0,05 до 0,25	0,02
» 0,25 » 0,50	0,05

4. Метод Б. Гравиметрический метод для определения содержания кремния от 0,5 до 15 % (*m/m*)

4.1. Сущность метода

Разложение навески пробы либо по методу 1, либо по методу 2.

Метод 1: разложение сплавлением с перекисью натрия с последующей обработкой соляной и хлорной кислотами.

Метод 2: разложение обработкой азотной и хлорной кислотами

Отделение кремниевой кислоты путем выпаривания с хлорной кислотой и последующим фильтрованием. Прокаливание осадка и взвешивание. Обработка прокаленного осадка фтористоводородной и серной кислотами, прокаливание и повторное взвешивание.

4.2. Реактивы

4.2.1. Перекись натрия

Предостережение. Во время плавления носить защитные очки. Предохранять от влаги. Не допускать контакта с органическими веществами, чтобы избежать опасности возможного взрыва.

4.2.2. Карбонат натрия безводный.

4.2.3. Серная кислота 1,84 г/см³, разбавленная 1:1.

4.2.4. Хлорная кислота, 1,50 г/см³.

Предостережение. Существует опасность отравления при вдыхании, проглатывании и попадании на кожу. Следует работать в хорошем вытяжном шкафу, вдали от открытого огня и т. д. Избегать вдыхания паров, не допускать попадания на кожу, в глаза и на одежду

4.2.5. Соляная кислота, 1,19 г/см³.

4.2.6. Соляная кислота, разбавленная 1:4.

4.2.7. Соляная кислота, разбавленная 1:9.

4.2.8. Соляная кислота, разбавленная 1:100.

4.2.9. Фтористоводородная кислота, 1,13 г/см³.

4.2.10. Азотная кислота, 1,4 г/см³.

4.3. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование.

4.3.1. Железный или никелевый тигель, с никелевой палочкой.

4.3.2 Платиновый тигель

4.3.3. Муфельная печь, в которой можно поддерживать температуру в интервале от 1000 до 1100 °С.

4.4. Определение

4.4.1. *Навеска пробы*

Взвешивают навеску, руководствуясь данными табл. 7 согласно ожидаемой массовой доли кремния.

Таблица 7

Ожидаемая массовая доля кремния, % (m/m)	Масса испытуемого образца, г
От 0,5 до 2,5	1,0
» 2,5 » 15	0,5

4.4.2. *Контрольный опыт*

Контрольный опыт проводят через все стадии анализа.

4.4.3. *Разложение навески*

Если разложение проводят по методу 1, анализ выполняют по п. 4.4.3.1. Если разложение проводят по методу 2, то анализ выполняют по п. 4.4.3.2.

4.4.3.1. Помещают навеску (п. 4.4.1) в железный или никелевый тигель (п. 4.3.1) и прибавляют от 8 до 10 г перекиси натрия (п. 4.2.1).

Перемешивают содержимое тигля никелевой палочкой (п. 4.3.1), поверх смеси насыпают слой перекиси натрия (п. 4.2.1) (от 1 до 2 г) и сплавляют при температуре 800—850 °С, непрерывно перемешивая содержимое путем вращения тигля.

Тигель охлаждают, помещают его в стакан из фторопласта вместимостью 500 см³ и накрывают часовым стеклом из полиэтилена, выщелачивают плав 150—200 см³ воды. Обмывают часовое стекло и тигель горячей водой и извлекают тигель из стакана. К содержимому стакана осторожно прибавляют соляную кислоту (п. 4.2.5), пока не растворятся гидроокиси железа, переносят раствор в

стеклянный стакан вместимостью 600 см³, прибавляют 60 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4), перемешивают и нагревают до появления белых паров хлорной кислоты. Нагревание продолжают до начала кристаллизации солей

Осторожно по внутренней стенке стакана приливают 30 см³ соляной кислоты (п. 4.2.7), а затем 150—200 см³ воды и нагревают, чтобы растворить соли.

Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшие количества беззольной фильтробумажной массы. Обмывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), применяя стеклянную палочку с резиновым наконечником для удаления из стакана всех приставших частиц кремневой кислоты. Осадок промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), а затем 2—3 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 600 см³. Осадок сохраняют на фильтре. К фильтрату прибавляют 10 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4) и выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. Нагревание продолжают до начала кристаллизации солей. Раствор охлаждают, прибавляют 40—50 см³ горячей воды, перемешивают и нагревают, чтобы растворить соли. Осадок отфильтровывают и промывают, как указано выше.

Полученный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты. Сохраняют фильтр с осадком и продолжают анализ согласно п. 4.4.4.

4.4.3.2. Помещают навеску пробы (п. 4.4.1) в стакан вместимостью 250 см³ и увлажняют ее 5 см³ воды. Прибавляют 50—70 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4) и 5 см³ азотной кислоты (п. 4.2.10). Накрывают стакан часовым стеклом, нагревают до появления белых паров хлорной кислоты и продолжают нагревание, чтобы окислить хром.

Примечание. Упаривание не следует проводить полностью до сухого состояния, так как нагревание солей хлорной кислоты опасно.

Снимают часовое стекло и осторожно по каплям вдоль стенок стакана, прибавляют соляную кислоту (п. 4.2.5), пока не прекратится выделение коричневых паров хлористого хромила и хром восстановится до трехвалентного состояния. Снова накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревать раствор, чтобы полностью окислить хром. Повторяют отгонку хлористого хромила до полного разложения навески. Снова накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревать до тех пор, пока пары в стакане станут светлыми. Нагревание продолжают до тех пор, пока не испарится большая часть хлорной кислоты, но не следует проводить выпаривание до сухого состояния.

Предостережение. Во время работы с хлористым хромилом следует остерегаться отравления при вдыхании, проглатывании или в результате прикосновения с кожей. Следует работать в хорошем вытяжном шкафу, вдали от открытого огня. Избегать вдыхания паров, попадания их на кожу, в глаза или на одежду.

Стакан охлаждают, прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п. 4.2.6), перемешивают и слегка нагревают, чтобы растворить растворимые соли. Прибавляют около 50 см³ горячей воды и перемешивают. Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Обмывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), применяя стеклянную палочку с резиновым наконечником, чтобы удалить из стакана все приставшие частицы кремниевой кислоты. Осадок промывают горячей соляной кислотой (п. 4.2.8) до полного удаления солей железа и в конце два или три раза промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Осадок с фильтром помещают в платиновый тигель (п. 4.3.2), высушивают, озоляют фильтр и прокаливают при температуре 750—800 °С. Тигель охлаждают, прибавляют 2—3 г карбоната натрия (п. 4.2.2), перемешивают шпателем и прокаливают при температуре 900—1000 °С, чтобы было достигнуто полное сплавление.

Тигель охлаждают, а затем помещают в используемый ранее стакан. Накрывают стакан часовым стеклом. Прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п. 4.2.6), осторожно нагревают, чтобы растворить плав, обмывают тигель водой и извлекают из стакана

Прибавляют 30 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4), отодвигают частично крышку со стакана и нагревают, пока не появятся густые белые пары хлорной кислоты.

Полностью закрывают стакан и продолжают нагревание до тех пор, пока пары в стакане станут светлыми. Нагревание продолжают до тех пор, пока не испарится большая часть хлорной кислоты, но следует избегать выпаривания до сухого состояния.

Стакан охлаждают и прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п. 4.2.6). Перемешивают и осторожно нагревают, чтобы растворить растворимые соли, затем смывают стенки стакана и разбавляют примерно до 100 см³ горячей водой.

Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Вымывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), пользуясь стеклянной палочкой с резиновым наконечником, чтобы удалить все приставшие частицы кремниевой кислоты. Осадок промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), затем два или три раза горячей водой. Сохраняют фильтр с осадком и продолжают анализ согласно п. 4.4.4.

4.4.4 *Обработка осадка*

Осадок (п. 4.4.3) с фильтром помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют фильтр и прокаливают в муфельной печи (п. 4.3.1) при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы.

Охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Смачивают осадок несколькими каплями серной кислоты (п. 4.2.3), прибавляют 3—5 см³ раствора фтористоводородной кислоты (п. 4.2.9).

Осторожно нагревают, чтобы удалить кремниевую кислоту. Наконец прокаливают тигель в течение 15 мин в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С.

Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Обработку серной и фтористоводородной кислоты повторяют до тех пор, пока не будет получена постоянная масса.

4.5. Выражение результатов

4.5.1. *Расчет*

Массовую долю кремния (X_{Si}) в процентах (m/m) вычисляют по формуле

$$X_{Si} = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_1' - m_2')]}{m_0} \cdot 0{,}4674 \cdot 100 \cdot K - \frac{[(m_1 - m_2) - (m_1' - m_2')]}{m_0} \cdot 45{,}74 \cdot K,$$

где m_0 — масса навески пробы, г;

m_1 — масса платинового тигля, содержащего двуокись кремния, г;

m_2 — масса платинового тигля, содержащего примеси после отгонки кремния, г;

m_1' — масса платинового тигля, содержащего двуокись кремния в контрольном опыте, г;

m_2' — масса платинового тигля, содержащего примеси после отгонки кремния в контрольном опыте, г.

K — коэффициент пересчета содержания кремния на его содержание в сухом материале.

4.5.2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений указаны в табл. 8

Таблица 8

Массовая доля кремния, % (m/m)	Допускаемое расхождение, % (m/m)
От 0,05 до 1,0	0,08
» 1,0 » 2,0	0,10
» 2,0 » 4,0	0,15
» 4,0 » 8,0	0,20
» 8,0 » 15	0,25

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН** *Министерством металлургии СССР*

РАЗРАБОТЧИКИ

Н. И. Стенина (руководитель темы), **Г. В. Шибалко, Н. А. Забугорная**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3673
Приложение «Руды хромовые и концентраты. Определение кремния. Метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии и гравиметрический методы» настоящего стандарта подготовлено на основе международного стандарта ИСО 5997—84

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 15848.12—70**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3652—69	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2
ГОСТ 4199—76	2.2
ГОСТ 4217—77	2.2
ГОСТ 4202—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	3.2
ГОСТ 6563—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	3.2
ГОСТ 11125—84	3.2
ГОСТ 14261—77	2.2; 3.2
ГОСТ 14262—78	2.2; 3.2
ГОСТ 15848.0—90	1, приложение
ГОСТ 20490—75	2.2
ИСО 6153—84	Приложение
ИСО 6154—84	То же
ИСО 6629—81	»

gost.e-ecolog.ru