УДК 622.349.42:543.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ

Методы определения окиси кальция и окиси магния

Titanomagnetite ores, ironvanadium concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of calcium oxide and magnesium oxide

ГОСТ 18262.7—88

ОКСТУ 0720

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые и устанавливает комплексонометрический метод определения окиси кальция при массовой доле от 0,5 до 20 % и окиси магния от 1 до 15 % и атомно-абсорбционный метод определения окиси кальция при массовой доле от 0,5 до 20 % и окиси магния от 1 до 10 %.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на титровании кальция трилоном Б при pH 13 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и на титровании магния трилоном Б при pH 9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или на титровании магния в сумме с кальцием в присутствии индикатора эриохром черного Т.

2.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Прибор для фотоэлектрического титрования.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

gost.e-ecolog.ru

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530.

Магний первичный по ГОСТ 804 (степень чистоты не менее 99,9 %).

Магния окись по ГОСТ 4526 или ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Железа окись по нормативно-технической документации.

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

Цинк по ГОСТ 3640 (степень чистоты не менее 99,9 %).

Смесь для сплавления, приготовленная следующим образом: тщательно перемешивают обезвоженный тетраборнокислый натрий и углекислый натрий в соотношении 1:4 и измельчают. Для сплавления проб, содержащих более 3 % двуокиси титана, 15 частей смеси для сплавления смешивают с одной частью окиси железа. Смесь хранят в закрытой банке.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, 1:4, 1:7, 1:50.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363 и раствор массовой концентрации 280 г/дм^3. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой.

Триэтаноламин и разбавленный 1:2 и 1:4.

Буферный раствор (pH 10), приготовленный следующим образом: 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см^3 аммиака, разбавляют до 1 дм^3 водой и перемешивают.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор 200 г/дм^3.

Промывная жидкость, приготовленная следующим образом: 2 г гидроокиси калия и 5 см^3 триэтаноламина растворяют в 1 дм^3 воды.

Уротропин (гексаметилентетрамин), раствор массовой концентрации 250 г/дм^3.

Натрия N,N-диэтилдитиокарбамат, раствор массовой концентрации 20 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Стандартные растворы кальция.

Раствор А, приготовленный следующим образом: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при (105±5) °С до постоянной мас-

сы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 100 см³ воды, затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до полного растворения навески. Раствор нагревают и кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г окиси кальция.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: 50 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,0005 г окиси кальция.

Стандартный раствор магния, приготовленный следующим образом: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 0,001 г окиси магния.

Стандартный раствор цинка, приготовленный следующим образом: 2,0000 г цинка растворяют при нагревании в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,002 г цинка.

Соль динатриевая этилендиамин N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, растворы с молярными концентрациями 0,01 и 0,025 моль/дм³, приготовленные следующим образом: 3,72 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют при нагревании в 100 см³ воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности, разбавляют до 1 дм³ водой и перемешивают.

Массовую концентрацию растворов трилона Б по стандартному раствору цинка устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 5 или 10 см³ стандартного раствора цинка, разбавляют водой до объема примерно 100 см³, приливают 10 см³ раствора уксуснокислого натрия, прибавляют 45—50 мг индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из красной в желтую.

Массовую концентрацию (C) раствора трилона Б, установленную по стандартному раствору цинка, в граммах окиси кальция (окиси магния) на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot K}{V \cdot V_1},$$

где m — масса цинка, соответствующая аликвоте стандартного раствора цинка, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора цинка, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

K=0,8579 — коэффициент пересчета цинка на окись кальция;

K=0,6166 — коэффициент пересчета цинка на окись магния.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по стандартным растворам кальция и магния при титровании по варианту А (см. п. 2.2.1) устанавливают следующим образом.

В стакан для титрования помещают аликвоты стандартных растворов кальция (А) и магния (в соответствии с предполагаемым содержанием их окисей в пробе), приливают 50 см³ воды и 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Затем приливают 5 см³ триэтаноламина, разбавленного 1:2, перемешивают, через 1—2 мин приливают 20 см³ раствора гидроокиси калия, перемешивают, разбавляют водой примерно до 140—150 см³, прибавляют индикатор кислотный хром темно-синий и титруют кальций раствором трилона Б на фотоэлектротитриметре или визуально, как указано в п. 2.2.1.2. Магний титруют после фильтрования раствора, как указано в п. 2.2.1.3.

Массовую концентрацию раствора трилона Б при титровании по варианту Б (см. п. 2.2.2) устанавливают по стандартному раствору кальция следующим образом. В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают аликвоту стандартного раствора кальция А в соответствии с содержанием окиси кальция в пробе, приливают 100 см³ воды, 1—2 капли раствора индикатора малахитового зеленого, затем приливают раствор гидроокиси калия до обесцвечивания раствора и в избыток 10—15 см³. Затем прибавляют 0,1 г смеси индикаторов, перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода зеленовато-синей флуоресцирующей окраски раствора в чисто фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по стандартному раствору магния при титровании по варианту Б устанавливают следующим образом.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают аликвоту стандартного раствора магния в соответствии с содержанием окиси магния в пробе, приливают 100 см³ воды, 20 см³ буферного раствора (pH раствора ~10), прибавляют 50 мг индикатора эриохром черного Т, перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Массовую концентрацию (C) раствора трилона Б, установленную по стандартным растворам кальция или магния, в граммах окиси кальция или окиси магния на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V - V_1},$$

где m — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая аликвоте стандартного раствора кальция или магния, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора кальция или магния, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в растворе контрольного опыта, см³.

Хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), индикатор, применяют в смеси с хлористым натрием в массовом соотношении 1:100 или раствор 0,01 г/см³: 1 г индикатора растворяют в 100 см³ триэтаноламина, разбавленного 1:4.

Малахитовый зеленый, индикатор, 0,1 %-ный водный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, индикатор, применяют в смеси с хлористым натрием в массовом соотношении 1:100.

Тимолфталеин, индикатор.

Кальцеина динатриевая соль (флуорексон), индикатор.

Смесь индикаторов, приготовленная следующим образом: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в массовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

Эриохром черный Т, индикатор, применяют в смеси с хлористым калием в массовом соотношении 1:100.

Бумага индикаторная универсальная.

Гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1 %-ный раствор в 70 %-ном спиртовом растворе.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Вариант А. Определение окиси кальция и окиси магния на фоне сопутствующих элементов. Влияние железа, алюминия, титана и частично марганца устраняют добавлением триэтаноламина, связывающего их в прочные комплексы (при массовой доле окиси кальция и окиси магния более 1 %).

2.2.1.1. Навеску массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, в который предварительно вносят 1 г смеси для сплавления, тщательно перемешивают, затем засыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при 950—1000 °С в течение 10 мин.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 100 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:7, и нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают водой.

Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки и перемешивают.

2.2.1.2. От полученного раствора или от раствора, подготовленного для определения двуокиси кремния фотометрическим методом

по ГОСТ 18262.5 п. 3.2.2, отбирают аликвоту 100 см³ в стакан для титрования, приливают 5 см³ триэтаноламина, разбавленного 1:2, перемешивают, выдерживают 1—2 мин, затем приливают 20 см³ раствора гидроокиси калия, снова перемешивают и разбавляют водой до объема примерно 140—150 см³. Прибавляют 50 мг или 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, перемешивают и титруют кальций раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,01 или 0,025 моль/дм³ на фотоэлектротитриметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм, до полной остановки стрелки прибора или визуально до перехода розовой окраски раствора в сине-фиолетовую.

2.2.1.3. По окончании титрования кальция к раствору прибавляют 1—2 капли стандартного раствора кальция (раствор Б) для связывания избытка трилона Б.

После отстаивания раствора в течение 3—5 мин осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. После сливания всего раствора стакан два раза обмывают раствором промывной жидкости и 3—5 раз (в зависимости от количества осадка) промывают этой же жидкостью фильтр с осадком гидроокиси магния, выжидая каждый раз до полного стекания предыдущей порции промывной жидкости.

Осадок на фильтре растворяют в 50 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан, где проводилось определение кальция. Промывают фильтр несколько раз теплой водой, разбавляют фильтрат водой примерно до 120—150 см³, приливают 4 см³ аммиака. Прибавляют 6—8 капель или 40—50 мг индикатора кислотного хром темно-синего, перемешивают и титруют магний раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,01 или 0,025 моль/дм³ на фотоэлектротитриметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм, до полной остановки стрелки прибора или визуально до перехода розовой окраски в синюю.

2.2.2. Вариант Б. Определение окиси кальция (от 0,5 %) и окиси магния (от 1 %) после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроокисей и устранения влияния марганца, меди, цинка и свинца диэтилдитиокарбаматом натрия.

2.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 15—20 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения. Окисляют азотной кислотой, прибавляя ее по каплям до прекращения вспенивания, и кипятят раствор до удаления окислов азота. Прибавляют 1 см³ перекиси водорода и выпаривают раствор до влажных солей. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. Затем растворяют соли в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, приливают 30—40 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной мас-

сой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³. Стакан промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и такой же кислотой фильтр с остатком 3—4 раза, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. После охлаждения остаток в тигле смачивают водой, прибавляют 4—5 капель серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 1 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 40 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:4.

После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор присоединяют к основному раствору и выпаривают примерно до 120—130 см³.

2.2.2.2. Для определения окиси кальция и окиси магния может быть использован раствор, полученный после определения двуокиси кремния гравиметрическим методом по ГОСТ 18262.5.

Остаток после обработки фтористоводородной кислотой, полученный по п. 2.2.3, сплавляют с 1 г пиросернокислого калия при 650—700 °С. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 40 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор присоединяют к фильтрату, полученному по п. 2.2.1 или 2.2.2. К объединенному раствору приливают 10 см³ соляной кислоты, 5 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают примерно до 120—130 см³.

2.2.2.3. К охлажденному раствору, полученному по п. 2.2.2.1 или 2.2.2.2, приливают аммиак до начала выпадения осадка гидроокисей. Осадок растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, которую прибавляют медленно, по каплям. Затем приливают 20—25 см³ раствора уротропина, нагревают до 90 °С, не доводя до кипения, и выдерживают при этой температуре 10—15 мин для коагуляции осадка. Раствор охлаждают и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.2.2.4. Для титрования кальция аликвоту раствора 50 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и прибавляют 100 см³ воды. К раствору приливают 1—2 капли раствора индикатора малахитового зеленого (раствор приобретает светло-бирюзовую окраску), затем прибавляют раствор гидроокиси калия до обесцвечивания и в избыток 10—15 см³ (pH — 13). К раствору прибавляют 0,1 г смеси индикаторов, перемешивают и титруют раство-

ром трилона Б 0,01 или 0,025 моль/дм³ до перехода зеленовато-синей флуоресцентной окраски раствора в чисто-фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции.

При содержании в растворе более 15 мг окиси кальция перед прибавлением раствора гидроокиси калия прибавляют из бюретки раствор трилона Б в количестве, заведомо меньшем необходимого (для предотвращения выпадения осадка гидроокиси кальция), и далее продолжают определение, как описано выше.

2.2.2.5. Для титрования суммы кальция и магния аликвоту фильтрата 50 см³, полученного по п. 2.2.2.3, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ воды и 10 см³ аммиака.

Величина pH раствора должна быть равна 9—10. Контроль pH осуществляется по универсальной индикаторной бумаге; в случае установления более низкого значения pH следует увеличить количество аммиака. К раствору прибавляют 0,1 г индикатора эриохром черного Т, перемешивают и титруют раствором трилона Б (той же концентрации, как и для определения кальция) до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

2.2.3. Для внесения поправки на наличие окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Нейтрализацию аммиаком раствора контрольного опыта в варианте Б проводят в присутствии 2—3 капель раствора индикатора гексаметоксикрасного до обесцвечивания раствора.

2.3 Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю окиси кальция (X_{CaO}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{CaO} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси кальция, г/см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в анализируемом растворе, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в растворе контрольного опыта, см³;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.2. Массовую долю окиси магния (X_{MgO}) в процентах при титровании по варианту А вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси магния, г/см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в анализируемом растворе, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в растворе контрольного опыта, см³;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.3. Массовую долю окиси магния (X_{MgO}) в процентах при титровании по варианту Б вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{C(V_2 - V) \cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси магния, г/см³;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы кальция и магния в анализируемом растворе за вычетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы кальция и магния в растворе контрольного опыта, см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в анализируемом растворе за вычетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование кальция в растворе контрольного опыта, см³;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.4. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Массовая доля окиси кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,5 до 1 включ.	0,08
Св. 1 » 2 »	0,15
» 2 » 5 »	0,25
» 5 » 10 »	0,3
» 10 » 20 »	0,4

Таблица 2

Массовая доля окиси магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 1 до 2 включ.	0,2
Св. 2 » 5 »	0,3
» 5 » 10 »	0,4
» 10 » 15 »	0,5

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения кальция при длине волны 422,7 нм, магния при длине волны 285,2 нм. Для атомизации раствора используется пламя воздух-ацетилен. Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана.

3.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кальция и магния.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530.

Магний первичный по ГОСТ 804 (степень чистоты не менее 99,9).

Магния окись по ГОСТ 4526 или ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83 и раствор массовой концентрации 1 г/дм³.

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

Смесь для сплавления, приготовленная следующим образом: прокаленный тетраборнокислый натрий смешивают с углекислым натрием в соотношении 1:4 и измельчают.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:50.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Лантана окись, раствор 100 г/дм³ лантана: 29,25 г окиси лантана растворяют в 50 см³ соляной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,1 г лантана.

Железо карбонильное, ос. ч.

Водорода перекись по ГОСТ 10929 и 10 %-ный раствор (*V/V*).

Фоновый раствор (для кислотного разложения пробы), приготовленный следующим образом: 10 г карбонильного железа растворяют в 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, затем приливают 540 см³ соляной кислоты, прибавляют 14,3 г углекислого натрия, предварительно растворенного в воде. Раствор нагревают для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до объема 1 дм³ и перемешивают.

Фоновый раствор (для щелочного сплавления), приготовленный следующим образом: 10 г карбонильного железа растворяют в 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. Затем приливают 600 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 34,3 г углекислого натрия и 8,6 г тетраборнокислого натрия, предварительно растворенных в воде. Раствор нагревают для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до объема 1 дм³ и перемешивают.

Стандартные растворы кальция

Раствор А готовят следующим образом: 1,7850 г углекислого кальция, предварительно высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям раствор соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г окиси кальция.

Раствор Б готовят следующим образом: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³; доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00005 г окиси кальция.

Стандартные растворы магния

Раствор А: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г окиси магния.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,000025 г окиси магния.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. *Кислотное разложение*

3.2.1.1. Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 15—20 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания. Затем приливают 1 см³ перекиси водорода и выпаривают раствор до влажных солей. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. После охлаждения остатка добавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³. Стакан промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и таким же раствором кислоты промывают фильтр с остатком 3—4 раза, затем несколько раз стакан промывают горячей водой (основной раствор).

3.2.1.2. Фильтр с остатком переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 500—600 °С. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при 400—500 °С. Остаток в тигле сплавляют с 1 г углекислого натрия при 950—1000 °С. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимос-

тью 300 см³, добавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 или 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

3.2.1.3. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) помещают в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 15—20 см³ соляной кислоты и далее продолжают, как указано в пп. 3.2.1.1 и 3.2.1.2.

3.2.2. *Щелочное сплавление*

3.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 2,5 г смеси для сплавления, засыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при 950—1000 °С в течение 20 мин. Плав распределяют равномерно по стенкам вращением тигля. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют плав при нагревании. После растворения плава извлекают тигель из стакана и обмывают водой. Нагревают раствор до кипения, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 200 или 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. В случае необходимости фильтруют.

3.2.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе), растворяют в 15 см³ соляной кислоты, окисляют азотной кислотой, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 3 г смеси для сплавления, предварительно растворенной в воде, и далее продолжают по п. 3.2.2.1.

3.2.3. *Приготовление растворов и измерение абсорбции кальция и магния*

В зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают аликвоту раствора, полученного по п. 3.2.1 или 3.2.2, в соответствии с табл. 3, затем прибавляют 5 см³ раствора лантана, соответствующий объем фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор распыляют в пламя воздух-ацетилен атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию кальция при длине волны 422,7 нм и магния при длине волны 285,2 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее полученных значений. После каждого раствора пробы распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

По найденному значению абсорбции раствора испытуемой пробы с учетом значения абсорбции раствора контрольного опыта на-

ходят содержание окиси кальция и окиси магния по градуировочному графику или по методу сравнения.

Таблица 3

Элемент	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см³	Аликвота, см³	Объем фонового раствора, см³
Кальций	От 0,5 до 1,0	200	25	7,0
	Св. 1,0 » 3,5	200	10	9,0
	» 3,5 » 7,0	200	5	9,5
	» 7,0 » 20,0	500	5	10,0
Магний	От 1,0 до 1,5	200	5	9,5
	Св. 1,5 » 3,5	200	2	10,0
	» 3,5 » 10,0	500	2	10,0

3.2.4. Для построения градуировочных графиков в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 4; 6; 8 см³ стандартного раствора магния (раствор Б), что соответствует 0,000025; 0,000050; 0,000100; 0,000150; 0,000200 г окиси магния, затем в те же колбы прибавляют 2, 5, 10, 15, 20 см³ стандартного раствора кальция (раствор Б), что соответствует 0,00010; 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,00100 г окиси кальция. Во все колбы приливают по 5 см³ раствора лантана, по 10 см³ соответствующего фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию кальция и магния измеряют, как указано в п. 3.2.3.

Раствор шестой колбы, не содержащий стандартных растворов кальция и магния, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По найденным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им концентрациям окиси кальция и окиси магния строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые концентрации окислов элементов в пробах и в растворах для построения градуировочных графиков необходимо считать рекомендуемыми.

3.2.5. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартные растворы кальция и магния (растворы Б) в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси кальция (окиси магния). Затем приливают по 5 см³ раствора лантана, по 10 см³ соответствующего фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию растворов сравнения измеряют, как указано в п. 3.2.3.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю окиси кальция (X_{CaO}) или окиси магния (X_{MgO}) в процентах при расчете по градуировочному графику вычисляют по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса окиси кальция (окиси магния) в объеме используемого для измерения раствора, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной пробы в объеме используемого для измерения раствора, г.

3.3.2. Массовую долю окиси кальция (X_{CaO}) или окиси магния (X_{MgO}) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1},$$

где m_1 — масса окиси кальция (окиси магния) в растворе сравнения, г;

A — значение абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта;

m — масса навески высушенной пробы в объеме используемого для измерения раствора, г;

A_1 — значение абсорбции раствора сравнения за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

3.3.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 1 и 2.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88 № 4190

3. Срок первой проверки — 1998 г.
Периодичность проверки — 8 лет

4. ВЗАМЕН ГОСТ 18262.7—72 и ГОСТ 18262.20—76

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	2.1, 3.1	ГОСТ 4530—76	2.1, 3.1
ГОСТ 199—78	2.1	ГОСТ 5457 -75	3.1
ГОСТ 804—72	2.1, 3.1	ГОСТ 6563- -75	2.1, 3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1	ГОСТ 7172 -76	2.1
ГОСТ 3640—79	2.1	ГОСТ 10484—78	2.1, 3.1
ГОСТ 3760 -79	2.1	ГОСТ 10652—73	2.1
ГОСТ 3773—72	2.1	ГОСТ 10929—76	2.1, 3.1
ГОСТ 4199—76	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.0—88	1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.5—88	2.2.1.2; 2.2.2.2
ГОСТ 4233—77	2.1		
ГОСТ 4234—77	2.1	ГОСТ 18300—87	2.1
ГОСТ 4461 -77	2.1, 3.1	ГОСТ 24363—80	2.1
ГОСТ 1526 -75	2.1, 3.1		

gost.e-ecolog.ru