ГОСТ 14657.4—96
(ИСО 10213—91)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Методы определения оксида железа

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом 99 «Алюминий», Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (АО ВАМИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 10213—91 «Алюминиевые руды. Определение содержания общего железа. Метод восстановления треххлористым титаном»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 декабря 1997 г. № 415 межгосударственный стандарт ГОСТ 14657.4—96 (ИСО 10213—91) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 14657.4—78

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Методы определения оксида железа

Bauxite. Methods for determination of iron oxide content

Дата введения 1999—01—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт распространяется на боксит и устанавливает три метода определения железа при массовой доле оксида железа (общего) от 1 % до 30 %:

титриметрический титанометрический;

дифференциальный фотометрический;

комплексонометрический.

Титриметрический бихроматический с использованием в качестве восстановителя хлорида олова (II) и хлорида титана (III) по ИСО 10213 приведен в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4478—78 Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 13610—79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 14657.2—96 (ИСО 6607—85) Боксит. Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 25465—95 Боксит. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги

ГОСТ 27067—86 Аммоний роданистый. Технические условия

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 14657.0.

Издание официальное

4 Титриметрический титанометрический метод

Метод основан на титровании трехвалентного железа хлоридом титана (III), в присутствии роданида аммония в качестве индикатора.

4.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Установка с раствором хлорида титана (III), приведенная на рисунке.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы 1:1 и 1:3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:1 и 1:2.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой долей 1 %.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Цинк по ГОСТ 3640.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3 %.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор с массовой долей 10 %.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610.

Железа оксид.

Стандартный раствор железа: 2,7924 г железа или 3,9920 г предварительно прокаленного при температуре 600 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе оксида железа (III) помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании. Добавляют постепенно 5 см^3 раствора пероксида водорода с массовой долей 3 %, нагревают до кипения и выдерживают при кипении до разложения избытка пероксида водорода и удаления хлора. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,003992 г оксида железа.

Титан треххлористый.

Раствор треххлористого титана: смешивают 85 см^3 треххлористого титана с 2400 см^3 раствора соляной кислоты 1:2. Кислоту готовят из свежепрокипяченной воды. Раствор треххлористого титана хранят в плотно закрытом темном сосуде в атмосфере водорода. Водород пропускают через установку из аппарата Киппа 1 ч. Перед применением раствор треххлористого титана выдерживают в атмосфере водорода не менее 12 ч. Титр раствора устанавливают каждый раз перед началом работы.

Для установки титра раствора треххлористого титана 20 см^3 стандартного раствора железа помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 80 см^3 воды, 20 см^3 раствора серной кислоты 1:3 и далее поступают, как указано в 4.2.1.

Массовую концентрацию (титр) раствора треххлористого титана c_2 по оксиду железа вычисляют по формуле

$$c_2 = \frac{c \cdot V}{V_1},$$

где c — массовая концентрация стандартного раствора железа,равная 0,003992 г/см^3 оксида железа (III),г/см^3;

V — объем стандартного раствора железа,см^3;

V_1 — объем раствора треххлористого титана,израсходованный на титрование,см^3.

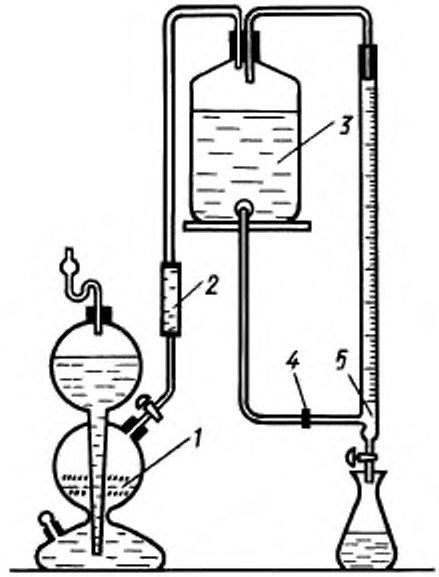
4.2 Проведение анализа

4.2.1 После определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2 от раствора отбирают аликвотную часть 100 см^3, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 10 см^3 раствора серной кислоты 1:1 и по каплям, при перемешивании, раствор марганцовокислого калия до появления не исчезающей в течение 1 мин розовой окраски.

В качестве индикатора прибавляют 4 см^3 раствора роданистого аммония и затем три раза по 0,5 г углекислого натрия, чтобы над раствором удалить воздух и заполнить пространство диоксидом углерода.

Окрашенный в ярко красный цвет раствор титруют раствором треххлористого титана до обесцвечивания. В процессе титрования добавляют еще два-три раза углекислый натрий.

К оттитрованному раствору прибавляют одну каплю раствора железа. При этом должна появиться слабая окраска. Если окраска не появляется, то раствор перетитрован.



1 — аппарат Киппа для получения водорода; *2* — предохранительная трубка, заполненная ватой; *3* — бутыль из темного стекла или покрытая черным лаком; *4* — зажим; *5* — бюретка

Рисунок — Установка с раствором хлорида титана (III)

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю оксида железа (общего) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot c_2 \cdot V_1 \cdot 100}{m \cdot V_2},$$

где V — объем раствора треххлористого титана, израсходованный на титрование, см^3;

c_2 — массовая концентрация (титр) раствора треххлористого титана, установленная по оксиду железа (III), г/см^3;

V_1 — общий объем раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески боксита, г.

4.3.2 Результаты анализа рассчитывают до второго и округляют до первого десятичного знака.

4.3.3 Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и результатами анализа не должно превышать значения, указанного в таблице.

Массовая доля оксида железа (общего) в боксите, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)	
	Сходимость	Воспроизводимость
От 1 до 10,0 включ.	0,2	0,3
Св.10,0 до 20,0 »	0,3	0,4
» 20,0 » 30,0	0,4	0,5

5 Дифференциальный фотометрический метод

Метод основан на образовании окрашенного в оранжево-красный цвет комплексного соединения железа (II) с *о* = фенантролином или α , α′ - дипиридилом.

Железо предварительно восстанавливают гидрохлоридом гидроксиламина до двухвалентного состояния.

5.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Стекло нейтральное НС-8 толщиной 4 мм.

Бумага конго.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 1:1.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 10 %.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 2 моль/дм^3.

О - Фенантролина гидрохлорид, раствор с массовой долей 0,25 %; готовят растворением 0,25 г реактива при слабом нагревании в 100 см^3 воды.

α , α′ - дипиридил, раствор с массовой долей 0,25 %; готовят растворением 0,25 г реактивы при слабом нагревании в 100 см^3 воды.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610.

Стандартный раствор железа: 0,1399 г железа растворяют в 10 см^3 раствора соляной кислоты 1:1. В конце растворения приливают 1—2 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 для окисления железа и выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,0002 г оксида железа.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 От раствора, полученного после определения диоксида кремния гравиметрическим методом по ГОСТ 14657.2, в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть 50 см^3. Затем доливают до метки водой и перемешивают.

Для определения железа отбирают от этого раствора или раствора, полученного после определения кремния фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2, аликвотную часть 5—20 см^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3.

Раствор разбавляют водой до объема 50 см^3, приливают 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина, затем раствор уксуснокислого натрия до красного цвета бумаги конго и 10 см^3 *о*-фенантролина или α , α′ - дипиридила, доливают водой до метки, перемешивают.

5.2.2 Одновременно готовят раствор сравнения. Для этого 6—20 см^3 раствора контрольного опыта, приготовленного по ГОСТ 14657.2, помещают в мерную колбу вместимостью по 100 см^3, добавляют 5 см^3 стандартного раствора железа, что соответствует 0,001 г оксида железа и далее анализ ведут, как указано в 5.2.1.

5.2.3 Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют через 30 мин относительно раствора сравнения на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 510 нм. При измерении на спектрофотометре вместо раствора сравнения можно использовать нейтральное стекло НС-8 толщиной 4 мм.

Если для измерений используют нейтральное стекло, то в одну из кювет наливают раствор контрольного опыта, а в другую — раствор исследуемой пробы и перед держателем с этими кюветами ставят держатель с нейтральным стеклом НС-8 толщиной 4 мм, которое устанавливают против кюветы с раствором контрольного опыта. Следует пользоваться постоянными кюветами, из которых одна предназначена для испытуемого раствора, а другая — для раствора сравнения. Кюветы должны быть помечены.

Если оптическая плотность испытуемого раствора больше оптической плотности раствора сравнения, то на нуль оптической плотности устанавливают прибор, используя раствор сравнения, а затем измеряют оптическую плотность испытуемого раствора, записывая ее со знаком плюс.

Если оптическая плотность испытуемого раствора меньше оптической плотности раствора сравнения, используют обратный порядок измерений: на нуль оптической плотности устанавливают прибор, используя в качестве раствора сравнения испытуемый раствор, а затем измеряют оптическую плотность раствора сравнения, записывая ее со знаком минус.

По оптической плотности испытуемого раствора определяют массу железа по градуировочному графику.

5.2.4 Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью по 100 см^3 приливают из микробюретки 0; 1,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,5 см^3 стандартного раствора железа, что соответствует 0; 0,0002; 0,0006; 0,0008; 0,0010; 0,0012 и 0,0015 г оксида железа и разбавляют до 50 см^3 водой. Затем приливают по 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина, раствор уксуснокислого натрия до красного цвета бумаги конго, по 10 см^3 *о*-фенантролина или α , α′ - дипиридида, доливают водой до метки и перемешивают. Далее анализ ведут, как указано в 5.2.3.

Раствором сравнения служит раствор, в котором содержится 0,0010 г оксида железа или нейтральное стекло НС-8 толщиной 4 мм. При использовании нейтрального стекла за стеклом НС-8 ставят кювету с раствором, не содержащим оксид железа.

По полученным значениям оптических плотностей и известным массам оксида железа строят градуировочный график.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю оксида железа X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot c \cdot 100}{V_1 \cdot m},$$

где m_1 — масса оксида железа, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески боксита, г;

c — коэффициент, устанавливающий разбавление раствора;

V — общий объем раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3.

5.3.2 Расчет результатов анализа — по 4.3.2.

5.3.3 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений и результатами анализа по 4.3.3.

6 Титриметрический комплексонометрический метод

Метод основан на комплексонометрическом определении оксида железа с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора при pH раствора, равном 1,4.

6.1 Аппаратура, реактивы и растворы

pH-метр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 1:1.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 2 моль/дм^3.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей 20 %.

Железо карбонильное по ГОСТ 13610.

Стандартный раствор железа, 0,50 моль/дм^3 раствор: 2,7925 г железа растворяют в 30 см^3 раствора соляной кислоты. В конце растворения приливают 1—2 см^3 раствора азотной кислоты и выпаривают раствор до влажных солей. Соли растворяют в 20 см^3 раствора соляной кислоты и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. При необходимости концентрация раствора может быть проверена по бихромату калия.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,05 моль/дм^3 раствор: 18,61 г трилона Б растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, затем разбавляют водой до метки и перемешивают. Для определения поправочного коэффициента 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б по стандартному раствору железа отбирают из бюретки 20 см^3 раствора железа в стакан вместимостью 400 см^3, разбавляют водой до объема примерно 200 см^3 и устанавливают с помощью раствора уксуснокислого натрия pH раствора, равное 1,4(pH раствора контролируют при помощи pH-метра).

Обмывают электроды небольшим количеством воды, раствор переводят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, нагревают до 40—50 °С, добавляют 1—2 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05 моль/дм^3 раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой в лимонно-желтую.

Поправочный коэффициент 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б K вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем 0,05 моль/дм^3 стандартного раствора железа, см^3;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора железа, см^3.

Допускается готовить раствор трилона Б из фиксанала.

6.2 Проведение анализа

6.2.1 От раствора после определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2 отбирают аликвотную часть 100 см^3 в стакан вместимостью 400 см^3, добавляют 0,5—1 см^3 раствора азотной кислоты и нагревают до кипения, затем раствор охлаждают, разбавляют водой до 200 см^3 и устанавливают с помощью раствора уксуснокислого натрия pH раствора, равный 1,4 (pH раствора контролируют при помощи pH-метра).

Обмывают электроды небольшим количеством воды, переводят раствор в коническую колбу вместимостью 500 см^3, нагревают до 40—50 °С, добавляют 1—2 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты и титруют 0,05 моль/дм^3 раствором трилона Б до перехода окраски из красно-фиолетовой

в лимонно-желтую. В конце титрование проводят медленно, перемешивая раствор после добавления каждой капли трилона Б.

6.3 Обработка результатов

6.3.1 Массовую долю оксида железа (общего) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot K \cdot 0{,}003992 \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m},$$

где V — объем 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3;

K — поправочный коэффициент раствора трилона Б;

0,003992 — концентрация (титр) 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б, выраженная в граммах оксида железа, г/см^3;

V_1 — общий объем раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески боксита, г.

6.3.2 Расчет результатов анализа — по 4.3.2.

6.3.3 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа — по 4.3.3.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Титриметрический метод определения содержания общего железа (ИСО 10213)

А.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод (без загрязнения ртутью) определения общего железа в алюминиевых рудах с применением бихромата калия в качестве титранта после восстановления трехвалентного железа хлоридом олова (II) и хлоридом титана (III). Избыток восстановителя окисляется хлорной кислотой.

Метод применим для руд с массовой долей оксида железа (Fe_2O_3) от 2 % до 50 %.

А.2 Ссылки

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 25465—95 Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения влаги

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

А.3 Сущность метода

Разложение навески методом спекания с пероксидом натрия с последующим кратковременным сплавлением. Растворение плава в воде и соляной кислоте. Восстановление основной части железа (III) хлоридом олова (II), а оставшейся части железа хлоридом титана (III). Окисление избытка восстановителя разбавленной хлорной кислотой. Титрование железа (II) раствором бихромата калия с применением дифениламинсульфоната в качестве индикатора.

А.4 Реактивы

Для анализа используют реактивы квалификации ч.д.а. и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

А.4.1 Натрия пероксид, порошок.

Внимание! Пероксид натрия хранят в сухом месте, запрещается пользоваться пероксидом со следами агломерации.

А.4.2 Соляная кислота, ρ_{20} от 1,16 до 1,19 г/см^3.

А.4.3 Соляная кислота, ρ_{20} от 1,16 до 1,19 г/см^3, раствор 1:10.

А.4.4 Хлорная кислота, 72 %-ная (ρ_{20} = 1,67 г/см^3), раствор 1:1.

А.4.5 Смесь хлорной и фосфорной кислот.

150 см^3 фосфорной кислоты (ρ_{20} = 1,70 г/см^3) приливают при перемешивании в колбу, содержащую 400 см^3 воды. Добавляют 150 см^3 серной кислоты (ρ_{20} = 1,84 г/см^3), охлаждают в водяной бане, разбавляют водой до объема 1 дм^3.

А.4.6 Калия перманганат, раствор 25 г/дм^3.

А.4.7 Олова (II) хлорид, раствор 100 г/дм^3.

100 г кристаллического двуводного хлорида олова (II) ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) растворяют в 200 см^3 соляной кислоты при нагревании на водяной бане. Раствор охлаждают и разбавляют водой до объема 1 дм^3. Раствор хранят в сосуде из коричневого стекла с добавками небольшого количества гранулированного металлического олова.

А.4.8 Титана (III) хлорид, раствор 15 г/дм^3.

Один объем раствора хлорида титана (около 15 % $TiCl_3$) разбавляют девятью объемами раствора соляной кислоты 1:1. Или 1 г титановой губки растворяют в приблизительно 30 см^3 соляной кислоты в закрытом стакане при нагревании на водяной бане. Раствор охлаждают и доливают до объема 250 см^3.

Свежий раствор готовят при необходимости.

А.4.9 Стандартный раствор железа 0,1 моль/дм^3.

5,58 г чистого железа помещают в колбу Эрленмейера вместимостью 500 см^3 и устанавливают небольшую воронку-фильтр. Доливают небольшими порциями 75 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и нагревают до растворения. Охлаждают и окисляют 5 см^3 3 %-ного раствора пероксида водорода, добавляемого небольшими порциями. Нагревают до кипения и выдерживают при кипении до разложения избытка пероксида водорода и удаления хлора. Переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доливают водой до метки.

1,00 см^3 этого раствора соответствует 1,00 см^3 стандартного раствора бихромата калия.

А.4.10 Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$), стандартный раствор 0,0166 моль/дм^3.

Растирают около 6 г бихромата калия в агатовой ступке, высушивают в течение 2 ч при 140—150 °С и

охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. 4,904 г этого материала растворяют в воде, охлаждают до 20 °С и переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Разбавляют водой до метки и перемешивают.

А.4.11 Натрия дифениламинсульфонат, индикаторный раствор

0,2 г реактива ($C_6H_5NHC_6H_4SO_3Na$) растворяют в воде и доливают водой до объема 100 см^3.

Раствор хранят в сосуде из коричневого стекла.

А.5 Аппаратура

Стандартное лабораторное оборудование и указанное в А.5.1—А.5.4.

А.5.1 Тигель из циркония или стеклоуглерода вместимостью 25—30 см^3.

А.5.2 Бюретка класса А по ГОСТ 29251.

А.5.3 Мерная колба с одной меткой вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

А.5.4 Муфельная печь, обеспечивающая температуру нагрева от 500 до 800 °С.

А.6 Отбор и подготовка пробы

А.6.1 Отбор проб

Лабораторную пробу отбирают и измельчают до размера частиц менее 150 мкм в соответствии с ГОСТ 14657.0 и ГОСТ 25465.

А.6.2 Подготовка аналитической пробы

Пробу выдерживают в сушильном шкафу в соответствии с ГОСТ 14657.0.

А.7 Проведение анализа

А.7.1 Число определений

Анализ проводят независимо на двух параллельных навесках одной аналитической пробы.

Примечание — Второй или любой последующий результат определения не должен зависеть от предыдущего результата. Для данного аналитического метода предполагается, что определение проводится или тем же лаборантом через какое-то время, или другим лаборантом, при этом в каждом случае проводится калибровка.

А.7.2 Навеска

Приблизительно 0,4 г анализируемой пробы взвешивают с точностью до 0,2 мг.

Примечание — При использовании предварительно высушенной пробы навеску отбирают и взвешивают в день сушки достаточно быстро для избежания адсорбции влаги.

А.7.3 Холостой опыт

Холостой опыт проводят, используя те же количества реактивов и в тех же условиях, что и основное определение, но без навески пробы.

При проведении испытания одновременно на нескольких пробах можно проводить один холостой опыт при условии соблюдения той же методики и использования реактивов из тех же сосудов.

А.7.4 Контрольный опыт

Во время каждого определения проводят также один анализ стандартного материала того же типа руды при тех же условиях. Когда испытания проводят на нескольких пробах руды одного типа, достаточно провести один анализ стандартного материала.

Примечания

1 Стандартный материал должен быть того же типа, что и анализируемая руда, и любые расхождения в свойствах этих двух материалов не должны приводить к значительным изменениям методики анализа.

2 Стандартный материал используют только для проверки качества анализа, а не для стандартизации раствора бихромата калия.

А.7.5 Определение

А.7.5.1 *Разложение навески*

Навеску помещают в тигель, добавляют (5±0,1) г пероксида натрия и перемешивают никелевым шпателем. Помещают тигель с содержимым в муфельную печь на 45 мин при температуре 480—500 °С. Извлекают тигель с содержимым из печи и нагревают на горелке для расплавления спека (около 30 с). Продолжают нагрев при помешивании плава круговыми движениями тигля в течение общего времени нагрева 2 мин.

Тигель охлаждают до комнатной температуры (можно использовать металлическую плиту для ускорения процесса охлаждения) и помещают тигель на бок в стакан вместимостью 400 см^3. Осторожно приливают 50 см^3 воды и быстро закрывают стакан часовым стеклом.

После прекращения реакции добавляют 30 см^3 соляной кислоты и нагревают до прекращения реакции, вызванной разложением пероксида. Тигель извлекают и ополаскивают водой, присоединяя промывные воды к раствору. Поддерживают объем раствора в стакане менее 100 см^3.

А.7.5.2 *Окисление избытка раствора хлорида титана (III) хлорной кислотой*

В раствор, полученный согласно А.7.5.1, добавляют 3—5 капель раствора перманганата калия и нагревают раствор до температуры чуть ниже точки кипения. Выдерживают при этой температуре 5 мин для окисления мышьяка или органики. Ополаскивают крышку и стенки стакана небольшим количеством горячей соляной кислоты. Сразу же добавляют раствор хлорида олова по каплям, перемешивая раствор до тех пор, пока раствор не приобретет светло-желтую окраску.

Примечание 5 — Очень важно, чтобы некоторое количество железа (III) осталось невосстановленным. Если все железо будет восстановлено, необходимо окислить некоторое его количество с помощью капли перманганата калия.

Восстанавливают остальную часть железа (III), добавляя хлорид титана (III) по каплям до исчезновения желтой окраски, затем добавляют 3—5 капель в избыток. Обмывают стенки стакана небольшим количеством воды и нагревают до температуры, близкой к точке кипения. Снимают с плитки и добавляют за один прием 5 $см^3$ хлорной кислоты. Хорошо перемешивают круговыми движениями в течение 5 с. Сразу же разбавляют холодной (ниже 10 °С) водой до объема 200 $см^3$. Быстро охлаждают до температуры ниже 15 °С и продолжают определение согласно А.7.5.3.

А.7.5.3 *Титрование*

К холодному раствору, полученному по П.7.5.2, добавляют 30 $см^3$ смеси серной и фосфорной кислот и титруют раствором бихромата калия, используя 5 капель раствора дифениламинсульфоната натрия в качестве индикатора.

Конечной точкой считается изменение зеленого цвета раствора на зелено-голубой, при добавлении последней капли титранта раствор приобретает фиолетовую окраску.

А.7.5.4 *Холостой опыт*

Определяют значение холостого опыта с теми же количествами реактивов, соблюдая все этапы проведения анализа. Непосредственно до восстановления хлоридом олова добавляют 1,0 $см^3$ стандартного раствора железа, затем титруют раствор, как указано в А.7.5.3. Фиксируют объем этого титрования как (V_0). Значение холостого опыта V_2 рассчитывают по формуле

$$V_2 = V_0 - 1{,}00.$$

Примечание 6 — В отсутствии железа индикатор, дифениламинсульфонат натрия, не вступает в реакцию с бихроматом. Добавление раствора железа (III) необходимо для обеспечения реакции индикатора в растворе холостого опыта, что позволяет ввести соответствующую поправку на холостой опыт в кубических сантиметрах раствора бихромата калия.

А.8 Обработка результатов

А.8.1 Расчет общего железа (в виде оксида Fe_2O_3)

Общее железо X в виде оксида железа (Fe_2O_3), %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_1 \cdot V_2}{m} \cdot 0{,}007985 \cdot 100,$$

где V_1 — объем раствора бихромата калия, использованного для титрования анализируемой пробы, $см^3$;

V_2 — объем раствора бихромата калия, использованного для титрования раствора холостого опыта, $см^3$;

m — масса навески, г;

0,007985 — кратное атомной массы оксида железа (III).

А.8.2 Общая обработка результатов

А.8.2.1 Плановое опробование данной методики проводили восемь лабораторий на пяти уровнях железа, каждая лаборатория провела четыре испытания на каждом уровне.

Полученные результаты статистически обработали и данные результатов представлены в таблице В.1 приложения В.

Полученные данные, указывающие на логарифмическую зависимость между содержанием железа, сходимостью (r) и воспроизводимостью (R) результатов опыта суммированы в таблице С.1 приложения С.

Графическая зависимость данных точности приведена в приложении D.

А.8.2.2 *Принятые результаты опытов* (см. приложение В)

Аналитическое значение исследуемой пробы может быть принято, если оно соответствует его паспортному значению в пределах значений для R_1, приведенных в таблице В.1, и разность двух значений для исследуемой пробы не превышает r, рассчитанных из соответствующих значений r, приведенных в таблице С.1, приложения С.

Если аналитическое значение для стандартного образца выходит за пределы значений R в таблице С.1, анализ проводят одновременно на одной анализируемой пробе, одной пробе стандартного материала и одной холостой пробе. Аналитическое значение стандартного образца подвергается проверке на приемлемость, как указано выше. Если и в этом случае для стандартного образца оно выходит за рамки допустимого, необходимо провести анализ с другими стандартными материалами того же типа руды, пока не будет получено приемлемое значение для анализируемой пробы.

А.8.2.3 *Расчет конечного результата*

Конечный результат представляет собой среднее арифметическое принятых аналитических значений анализируемой пробы или значений, полученных по методике приложения В, с точностью до четвертого десятичного знака, и округленных до второго десятичного знака по следующей методике:

1) если цифра третьего десятичного знака меньше 5, ее отбрасывают и цифру второго десятичного знака записывают без изменения;

2) если цифра третьего десятичного знака 5, а цифра четвертого десятичного знака любая, кроме 0, или цифра третьего десятичного знака больше 5, то цифру второго десятичного знака увеличивают на единицу;

3) если цифра третьего десятичного знака 5, а цифра четвертого десятичного знака 0, то 5 отбрасывают, а цифру второго десятичного знака сохраняют, если она 0, 2, 4, 6 или 8, и увеличивают на единицу, если она 1, 3, 5, 7 или 9.

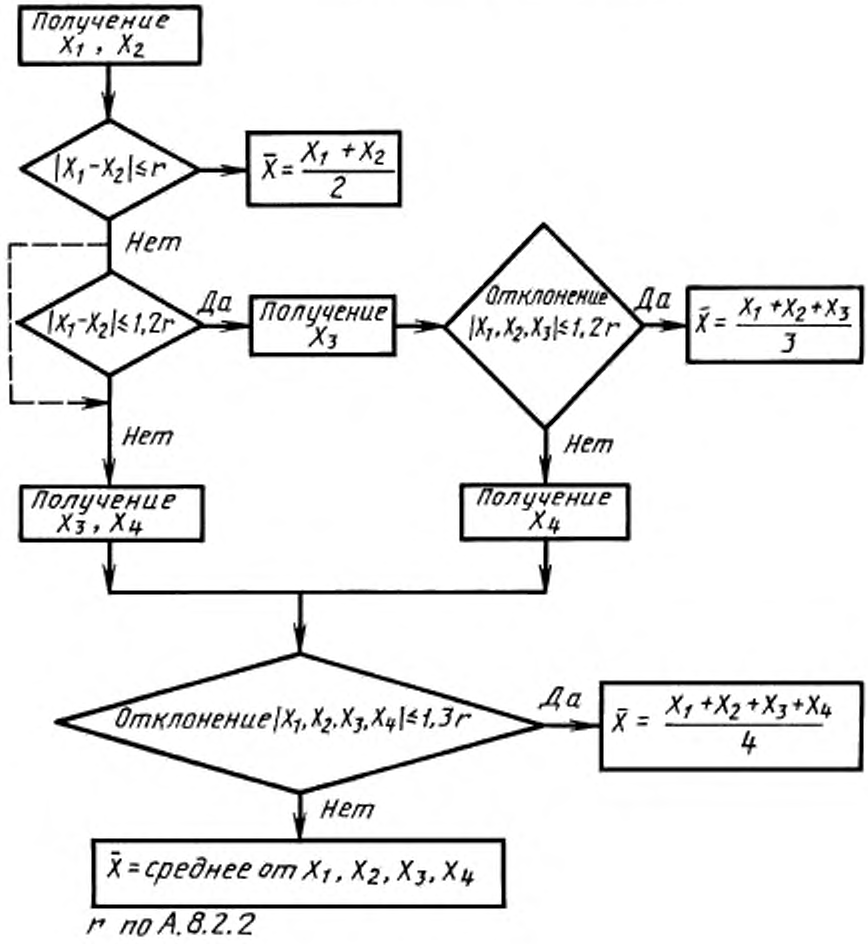
А.9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

1) характеристику пробы;
2) ссылку на настоящий стандарт;
3) результат анализа;
4) номер анализа;
5) любые особенности, замеченные во время определения, и любые операции, не предусмотренные настоящим стандартом, которые могут оказать влияние на результаты, как для анализируемой пробы, так и для стандартного материала.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Схема методики принятия результатов анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ С
(справочное)

Установление официальной точности

Официальная точность в А.8.2.1 была установлена статистической обработкой результатов аналитических испытаний, проведенных в 1988 г. на пяти пробах руды (таблица С.1) восьмью лабораториями в семи странах.

Таблица С.1

Данные точности для определения железа

Проба	Тип руды	Среднее содержание Fe_2O_3	Повторяемость r	Воспроизводимость R
		%		
MT/12/15	Гиббсит (бемит) гематит	1,778	0,1196	0,5718
MT/12/3	Гиббсит (бемит) гематит	5,637	0,1718	0,4596
MT/12/4	Бемит (гематит) шамозит	12,893	0,3373	0,6668
MT/12/13	Гиббсит (гематит) гетит	26,64	0,3617	0,7256
MT/12/2		43,44	0,3631	0,6509

ПРИЛОЖЕНИЕ D
(справочное)

Графическое представление данных точности

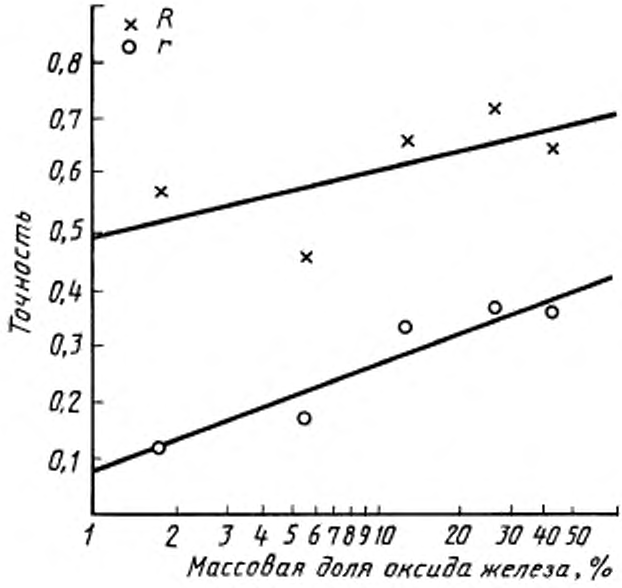


Рисунок D.1 — Зависимость между содержанием оксида железа (Fe_2O_3) и повторяемостью (r) и воспроизводимостью (R)

Коэффициент (*i*)
$r = A + B(\ln x)$,
где r = повторяемость
$A = 0{,}0644$
$B = 0{,}0866$
x = % Fe_2O_3
коэффициент регрессии = 0,9483

Коэффициент (*ii*)
$R = A + B(\ln x)$,
где R = воспроизводимость
$A = 0{,}4903$
$B = 0{,}0523$
x = % Fe_2O_3
коэффициент регрессии = 0,6471

МКС 73.060 А39 ОКСТУ 1711

Ключевые слова: боксит, испытания, оксид железа

gost.e-ecolog.ru