ГОСТ 21639.3—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЛЮСЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И ОКИСИ МАГНИЯ

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 **ПОДГОТОВЛЕН** Российской Федерацией Техническим комитетом ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации

2 **ПРИНЯТ** Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 17 февраля 1993 г.

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Белстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Туркменгосстандарт
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 14.06.95 № 298 межгосударственный стандарт ГОСТ 21639.3—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1996 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 21639.3—76

© ИПК Издательство стандартов, 1995

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

СОДЕРЖАНИЕ

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 2
4 Титриметрический метод определения окиси кальция . . . 2
5 Титриметрический марганцовокислый метод определения окиси кальция 7
6 Титриметрический метод определения окиси магния . . . 9
7 Титриметрический ускоренный метод определения окиси кальция и окиси магния 12
8 Атомно-абсорбционный метод 13

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Флюсы для электрошлакового переплава

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И ОКИСИ МАГНИЯ

Fluxes for electroslag remelting.
Methods for determination of calcium oxide and magnesium oxide

Дата введения 1996—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает титриметрические и атомно-абсорбционный методы определения окиси кальция при массовой доле от 1 до 65 % и окиси магния при массовой доле от 2 до 27 %.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3772—74 Аммоний фосфорнокислый двузамещенный. Технические условия.

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4140—74 Стронций хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4332—76 Калий углекислый — натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ4526—73 Магний оксид. Технические условия

ГОСТ 4530—76 Кальций углекислый. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5712—78 Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 5839—77 Натрий щавелевокислый. Технические условия

ГОСТ 8677—76 Кальций оксид. Технические условия

ГОСТ 8864—71 Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия

ГОСТ 9656—75 Кислота борная. Технические условия

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

ГОСТ 11293—89 Желатин. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 21639.0—93 Флюсы для электрошлакового переплава. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 21639.3—93 Флюсы для электрошлакового переплава. Методы определения окиси алюминия

ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 21639.0.

4 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

4.1 **Сущность метода**

Метод основан на титровании в щелочной среде при pH 12 ионов кальция трилоном Б в присутствии металлиндикатора флуорексона или смеси индикаторов кальцеина и тимолфталеина.

Метод применяется при определении общего содержания окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция.

4.2 **Реактивы и растворы**

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор с молярной концентрацией 1 моль/дм^3 и разбавленная 1:1.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор с массовой концентрацией 5 и 200 г/дм^3.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор флуорексон 0,2 г индикатора растирают в ступке с 20 г хлористого калия.

Кальция окись по ГОСТ 8677.

Флуоресцирующий индикатор: 2 г кальцеин динатриевой соли помещают в сухую колбу 500 $см^3$ и растворяют в 200 $см^3$ раствора гидроокиси калия с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$. Добавляют в раствор порциями при взбалтывании 40 $см^3$ соляной кислоты с молярной концентрацией 1 $моль/дм^3$. Раствор фильтруют в колбу вместимостью 1 $дм^3$. Осадок на фильтре промывают подкисленной водой (на 1 $дм^3$ воды 2 $см^3$ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 1 $моль/дм^3$) до объема фильтрата 1 $дм^3$.

Тимолфталеин, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$ в растворе окиси кальция с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$.

Индиго 5,5 — дисульфокислоты дикалиевая соль, индикатор (индигокармин), водный раствор с массовой концентрацией 25 $г/дм^3$.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$.

Индикатор метиловый красный, спиртовый раствор с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, растворы с массовой концентрацией 1 и 40 $г/дм^3$.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, растворы с молярной концентрацией 0,025 $моль/дм^3$, приготовленные по ГОСТ 21639.2.

Бумага индикаторная универсальная.

Индикатор метиловый оранжевый, раствор с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Стандартные растворы

Раствор А: 1,785 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 $см^3$, доливают 100 $см^3$ воды, 20 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора А устанавливают гравиметрическим методом.

Три аликвотные части раствора А по 20 см³ помещают в конические колбы вместимостью 250 см³, приливают по 100 см³ горячей воды, по 50 см³ раствора щавелевокислого аммония с массовой концентрацией 40 г/дм³ и оставляют растворы с выпавшим осадком щавелевокислого кальция в теплом месте на 10—15 мин. Затем прибавляют по 2—3 капли метилового красного, нейтрализуют аммиаком до изменения окраски индикатора и добавляют по 1 см³ аммиака в избыток. Растворы с осадком кипятят 1—2 мин и через 15—18 ч осадок щавелевокислого кальция фильтруют на плотный фильтр, после чего промывают 6—8 раз раствором щавелевокислого аммония с массовой концентрацией 1 г/дм³. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфеле при температуре 1100—1150 °С до постоянной массы.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора А (C), выраженную в г окиси кальция на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) - (m_2 - m_3)}{V}, \qquad (1)$$

где m — масса тигля с осадком окиси кальция, г;

m_1 — масса тигля без осадка, г;

m_2 — масса тигля с осадком контрольного опыта, г;

m_3 — масса тигля без осадка в контрольном опыте, г;

V — объем раствора хлористого кальция, взятый для анализа, см³.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию трилона Б устанавливают по стандартному раствору А: аликвотную часть стандартного раствора А 50 см³ помещают в три конические колбы вместимостью 250 см³, добавляют по 1 см³ гидроксиламина, по 3—4 капли индигокармина, тонкой струей при помешивании вливают раствор гидроокиси калия с массовой концентрацией 200 г/дм³ до изменения окраски раствора из голубой в желтую, что соответствует pH 12. Добавляют по 0,1 г индикатора флуорексона или одну каплю флуоресцирующего индикатора и титруют раствором трилона Б до перехода зеленой флуоресцирующей окраски раствора в розовую.

Параллельно проводят контрольный опыт на определение массовой доли кальция в реактивах и воде.

Массовую концентрацию трилона Б (T), выраженную в г окиси кальция на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{Cm}{(V - V_1) \cdot 100}, \qquad (2)$$

где C — массовая концентрация окиси кальция в стандартном растворе, %;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвотной части стандартного раствора А, см³;

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

4.3 Проведение анализа

Фильтрат и промывные воды после отделения полуторных окислов по ГОСТ 21639.2 выпаривают до объема 100—120 см³, нейтрализуют аммиаком до слабого запаха, дают 5 см³ аммиака в избыток, добавляют 5 см³ надсернокислого аммония, раствор кипятят 10—12 мин. Раствор с осадком помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, охлаждают, доводят до метки водой, хорошо перемешивают, фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу.

Для определения общего содержания окиси кальция в сумме окиси кальция и фтористого кальция и суммы общей окиси кальция и окиси магния в две конические колбы вместимостью 250 см³ отбирают аликвотные части раствора по 100 см³. В одну из колб с аликвотной частью приливают 1 см³ раствора гидроксиламина, 3—4 капли раствора индигокармина и тонкой струей вливают при энергетичном перемешивании раствор гидрата окиси калия с массовой концентрацией 200 г/дм³ до изменения окраски раствора из голубой в желтую, добавляют флуорексон или одну каплю тимолфталеина и одну каплю флуоресцирующего индикатора и медленно титруют раствором трилона Б (при определении окиси кальция до 10 % применяют раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³, свыше 10 % — трилон Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³), подложив под дно колбы черную бумагу, до изменения зеленой флуоресцирующей окраски раствора в розовую.

Параллельно ведут контрольный опыт на содержание окиси кальция в реактивах и воде.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю общей окиси кальция в сумме соединений

окиси кальция и фтористого кальция (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T(V - V_1) \cdot 100}{m}, \qquad (3)$$

где T — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г окиси кальция на 1 см³ раствора;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвотной части пробы, см³;

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

Массовую долю окиси кальция (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = X - X_2 \cdot 0{,}7182, \qquad (4)$$

где X — массовая доля общей окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция, %;

X_2 — массовая доля фтористого кальция, %;

0,7182 — коэффициент пересчета фтористого кальция на окись кальция.

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли общей окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция приведены в таблице 1.

Таблица 1 — **Нормативы контроля точности**

Массовая доля окиси кальция, %	Допускаемые расхождения, %				
	погрешности результатов анализа Δ	двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях d_R	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 1 до 2 включ.	0,13	0,17	0,14	0,17	0,09
Св 2 » 5 »	0,21	0,27	0,22	0,27	0,14
» 5 » 10 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
» 10 » 20 »	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3
» 20 » 50 »	0,7	0,8	0,7	0,8	0,4
» 50 » 65 »	0,9	1,2	1,0	1,2	0,6

Примечание. При определении массовой доли окиси кальция в результаты анализа вносится дополнительная погрешность за счет погрешности опре-

деления фтористого кальция (4), что должно быть учтено при нормировании точности анализа и рассчитывается по формуле

$$a_{CaO} = \sqrt{a_1^2 + (a_2 \cdot 0{,}7182)^2}, \quad (5)$$

где a_{CaO} — соответствующая норма или норматив контроля точности определения массовой доли окиси кальция;

a_1 — норма (норматив) определения общей окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция, взятая из таблицы 1;

a_2 — норма (норматив) определения массовой доли фтористого кальция, (таблица 1 ГОСТ 21639.7);

0,7182 — коэффициент пересчета фтористого кальция на окись кальция.

5 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МАРГАНЦОВОКИСЛЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

5.1 Сущность метода

Метод основан на титровании марганцовокислым калием щавелевой кислоты, выделившейся при растворении осадка щавелевокислого кальция в разбавленной серной кислоте в количестве, эквивалентном количеству кальция в растворе. Щавелевокислый кальций осаждается в фильтрате после предварительного отделения мешающих компонентов уротропином.

5.2 Реактивы и растворы

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:10.

Остальные реактивы и растворы — по 4.2 с дополнением.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, титрованные растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,05; 0,1 и 0,2 моль/дм^3: 1,6; 3,2 и 6,4 г марганцовокислого калия растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в посуде из темного стекла. Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислому натрию. Для этого 0,1—0,2 г щавелевокислого натрия, предварительно высушенного при температуре 110—120 °С, помещают в колбу вместимостью 500 см^3, прибавляют 200 см^3 серной кислоты (1:10), раствор нагревают на водяной бане до 75—80 °С и затем титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски.

Массовую концентрацию (T) раствора марганцовокислого калия, выраженную в г окиси кальция на 1 см^3 раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0{,}4185}{V}, \qquad (6)$$

где m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

0,4185 — коэффициент пересчета щавелевокислого натрия на окись кальция;

V — объем раствора марганцовокислого натрия, см³.

Допускается устанавливать массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия по раствору окиси кальция.

5.3 **Проведение анализа**

В две конические колбы вместимостью 250 см³ отбирают 100 см³ аликвотной части раствора, приготовленного по 4.3, и нейтрализуют по метиловому оранжевому соляной кислотой до изменения окраски индикатора. Затем разбавляют водой до объема 250 см³, раствор нагревают до температуры 90—95 °С и приливают 50 см³ горячего раствора щавелевокислого аммония с массовой концентрацией 40 г/дм³. К раствору при перемешивании прибавляют аммиак до изменения окраски индикатора и 1 см³ в избыток. Раствор с осадком кипятят 10 мин и оставляют на 12 ч.

Осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 10—12 раз водой. Затем проверяют на полноту отмывания ионов щавелевой кислоты в промывных водах. Для этого в пробирку отбирают примерно 2 см³ фильтрата, добавляют 2—3 капли серной кислоты (1:1), нагревают до температуры 75—80 °С, прибавляют одну каплю раствора марганцовокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³. Сохранение окраски в течение 1—2 мин указывает на полноту отмывания. Фильтрат после отделения кальция сохраняют для определения содержания окиси магния. Воронку с промытым осадком помещают над стаканом, в котором проводилось осаждение и, прорвав фильтр, смывают осадок в стакан небольшим количеством воды. Фильтр промывают горячей серной кислотой (1:10), затем 5—6 раз горячей водой. Фильтр на воронке сохраняют. Раствор нагревают до температуры 80—90 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой слабо-розовой окраски. Затем опускают в стакан с титруемым раствором сохраненный фильтр, энергично перемешивают и, если при этом раствор обесцвечивается, вновь дотитровывают раствором марганцовокислого калия.

Для титрования при массовой доле окиси кальция до 7 % применяют раствор марганцовокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³; св. 7 до 15 % — 0,1 моль/дм³; св. 15 % — 0,2 моль/дм³.

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

5.4 **Обработка результатов**

5.4.1 Массовую долю общей окиси кальция (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{T(V-V_1)\cdot 100}{m}, \qquad (7)$$

где T — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в г окиси кальция на 1 см³ раствора;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю окиси кальция (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = X - X_2 \cdot 0{,}7182, \qquad (8)$$

где X — массовая доля общей окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция, %;

X_2 — массовая доля фтористого кальция, %;

0,7182 — коэффициент пересчета фтористого кальция на окись кальция.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли окиси кальция приведены в таблице 1.

6 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

6.1 **Сущность метода**

Метод основан на образовании в растворе ионами кальция и магния комплексного соединения с металлиндикатором хром темно-синим, окрашенного в сиреневый цвет, которое с введением трилона Б гидролизует с образованием более прочного соединения ионов кальция и магния. Выделившийся свободный индикатор изменяет свою окраску в эквивалентной точке из сиреневой в голубую.

Массовую долю окиси магния в пробе вычисляют по разности объемов раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы общей окиси кальция и общей окиси кальция и окиси магния.

6.2 **Реактивы и растворы**

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:20

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиачный буфер: 57,5 г хлористого аммония растворяют в 200 $см^3$ воды, добавляют 570 $см^3$ аммиака, разбавляют водой до 1 $дм^3$ и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1.

Индикатор метиловый оранжевый, водный раствор с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор хром кислый темно-синий; 0,1 г индикатора растирают с 10 г хлористого калия.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор с молярной концентрацией 0,0125 или 0,025 $моль/дм^3$, приготовленный по ГОСТ 21639.2.

Магний металлический.

Магния окись по ГОСТ 4526.

Стандартные растворы.

Раствор А: 0,6031 г магния или 1,02 г окиси магния, предварительно прокаленной при температуре 600—900 °С, растворяют при нагревании в 40 $см^3$ соляной кислоты. Раствор охлаждают, помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора А устанавливают гравиметрическим методом.

Три аликвотные части раствора А по 25 $см^3$ помещают в стаканы вместимостью 300—400 $см^3$, прибавляют по 10 $см^3$ соляной кислоты и воды до объема 150—200 $см^3$. К растворам приливают по 20—25 $см^3$ раствора фосфорнокислого аммония, по 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и при энергичном перемешивании нейтрализуют аммиаком, приливая его в избыток по 10 $см^3$ на каждые 100 $см^3$ раствора. Затем растворы энергично перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин и оставляют на 12 ч. Осадок фильтруют на два плотных фильтра с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают стакан 2—3 раза и фильтр 3—4 раза аммиаком (1:20). Для удаления избытка фосфат-иона фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, осторожно озоляют при температуре 450—500 °С и прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 25—30 мин, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Если осадок сохраняет серый оттенок, его смачивают несколькими каплями 10 %-ного раствора азотнокислого аммония, осторожно высушивают и вновь прокаливают при температуре 1000—1100 °С, охлаждают и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора хлористого магния (C), выраженную в г окиси магния на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) - (m_2 - m_3) \cdot 0,3622}{V}, \qquad (9)$$

где m — масса тигля с осадком пирофосфорнокислого магния, г;

m_1 — масса тигля без осадка, г;

m_2 — масса тигля с осадком контрольного опыта, г;

m_3 — масса тигля без осадка в контрольном опыте, г;

0,3622 — коэффициент пересчета пирофосфорнокислого магния на окись магния;

V — объем раствора хлористого магния, взятый для анализа, см³.

Раствор Б: 10 см раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают

Массовую концентрацию раствора трилона Б по магнию устанавливают: 25 см³ стандартного раствора А помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 100 см³ воды, 10 см³ аммиачного буфера, 0,1 г индикатора хром кислого темно синего, хорошо перемешивают и титруют трилоном Б до перехода окраски раствора из сиреневой в голубую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (T), выраженную в г окиси магния на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{C_1 \cdot V \cdot 1,6583}{V_1 \cdot V_2}, \qquad (10)$$

где C_1 — масса магния в 1 см³ стандартного раствора, г;

V — объем стандартного раствора окиси магния, см³;

1,6583 — коэффициент пересчета магния на окись магния;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора окиси магния, см³;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

6.3 **Проведение анализа**

Для определения суммы окиси кальция и окиси магния ко второй аликвотной части раствора, полученной в 4.3, приливают 10 см³ аммиачного буфера, добавляют 0,1 г индикатора хром темно-синего Раствор титруют трилоном Б до резкого перехода окраски раствора из сиреневой в голубую.

Параллельно проводят контрольный опыт на содержание суммы окиси кальция и окиси магния в реактивах и воде.

6.4 **Обработка результатов**

6.4.1 Массовую долю окиси магния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{[(V - V_1) - (V_2 - V_3)]T \cdot 100}{m}, \qquad (11)$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование общей окиси кальция и окиси магния, см³;

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

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование общей окиси кальция, см³;

V_3 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование общей окиси кальция в растворе контрольного опыта, см³;

T — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г окиси магния на 1 см³ раствора;

m — масса навески, г.

6.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли окиси магния приведены в таблице 2.

Таблица 2 — **Нормативы контроля точности определения массовой доли окиси магния**

Массовая доля окиси магния, %	Допускаемые расхождения, %				
	погрешности результатов анализа, Δ	двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях d_K	двух параллельных определений d	трех параллельных определений d_1	результатов анализа за стандартного образца от аттестованного значения δ
От 2 до 5 включ	0,18	0,23	0,19	0,23	0,12
Св 5 » 10 »	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2
» 10 » 27 »	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3

7 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И ОКИСИ МАГНИЯ

7.1 **Сущность метода**

Метод основан на титровании ионов кальция трилоном Б (pH 12) в присутствии металлиндикатора флуорексона или флуо-

ресцирующего индикатора и суммы кальция и магния (pH 9) в присутствии индикатора хром темно-синего. Содержание магния устанавливают по разности между первым и вторым титрованием.

7.2 Реактивы и растворы — по 4.2 и 6.2.

7.3 **Проведение анализа**

В мерную колбу вместимостью 250 см³ помещают 100 см³ основного раствора, приготовленного по ГОСТ 21639.2, добавляют 20 см³ раствора хлористого аммония с массовой концентрацией 200 г/дм³, две капли метилового красного и нейтрализуют аммиаком (1:1), нагревают 5 мин для коагуляции полуторных окислов. Охлаждают, добавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбомата натрия, закрывают колбу пробкой и энергично перемешивают в течение 2—3 мин, доводят до метки водой, перемешивают, фильтруют через плотный фильтр в сухую колбу. Отбирают две аликвотные части раствора по 100 см³ в конические колбы вместимостью 250 см³. В одной из колб определяют общую окись кальция, в другой — сумму общей окиси кальция и окиси магния. В колбу, в которой определяют окись кальция, добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина, четыре капли индикатора индигокармина, нейтрализуют раствором гидроокиси калия с массовой концентрацией 200 г/дм³ до перехода окраски раствора из голубой в желтую, добавляют 0,1 г флуорексона или смеси индикаторов и титруют трилоном Б на черном фоне до исчезновения зеленой флуоресценции.

Параллельно проводят контрольный опыт.

В колбу, в которой определяют сумму общей окиси кальция и окиси магния, приливают 10 см³ аммиачного буфера, добавляют 0,1 г индикатора хром темно-синего. Раствор титруют трилоном Б до резкого перехода окраски раствора из сиреневой в голубую.

Параллельно проводят контрольный опыт на содержание суммы общей окиси кальция и окиси магния в реактивах и воде.

7.4 **Обработка результатов**

Обработка результатов по 4.4 для определения массовой доли общей окиси кальция в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция и 6.4 для определения массовой доли окиси магния.

8 АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

8.1 **Сущность метода**

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами кальция и магния, образующими-

ся в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен

Массовая доля окиси кальция определяется в сумме соединений окиси кальция и фтористого кальция в пределах от 1 до 25 %.

8.2 **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа с источником излучения для кальция и магния.

Печь муфельная с температурой нагрева до 1000 °С.

Ацетилен растворенный по ГОСТ 5457.

Закись азота газообразная.

Компрессор с ресивером, обеспечивающий подачу сжатого воздуха или баллон со сжатым воздухом, или сжатый воздух из воздухопровода с давлением на входе в спектрофотометр не менее 2 атм.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 2:100.

Кислота борная по ГОСТ 9656

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Смесь для сплавления: две части углекислого калия — углекислого натрия смешивают с одной частью борной кислоты.

Лантан азотнокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Стандартные растворы, приготовленные по 4.2.

Магний металлический.

Магния окись по ГОСТ 4526.

Стандартные растворы, приготовленные по 6.2.

8.3 **Проведение анализа**

8.3.1 Навеску флюса массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 2 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С в течение 15 мин.

Охлажденный тигель помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 100 см^3 теплой воды, 10 см^3 соляной кислоты и нагревают до растворения солей. Тигель удаляют из стакана и обмывают водой. Содержимое стакана выпаривают на плите до влажных солей, приливают 40 см^3 соляной кислоты и нагревают до растворения солей, затем приливают 60 см^3 горячей воды, 10 см^3 раствора желатина, перемешивают, дают постоять в теплом месте 5—7 мин и фильтруют кремниевую кислоту через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 250 см^3.

Осадок промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой (2:100), затем 5—6 раз горячей водой, содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от общей массовой доли окиси кальция (сумма соединений окиси кальция и фтористого кальция) и окиси магния отбирают аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 — **Объем аликвотной части раствора в зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния**

Компонент	Массовая доля компонента, %	Разбавление раствора, см³			
		Первое разбавление		Второе разбавление	
		Аликвотная часть	Разбавление	Аликвотная часть	Разбавление
Общая окись кальция	От 1 до 10 включ.	25	100	—	—
	Св. 10 » 25 »	10	100	—	—
Окись магния	От 2 до 5 включ.	10	100	—	—
	Св. 5 » 10 »	25	100	10	100
	» 10 » 27 »	20	100	5	100

Затем аликвотную часть раствора помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, выпаривают до влажных солей, приливают 4 см³ соляной кислоты, 20 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ раствора азотнокислого лантана или 5 см³ хлористого стронция, доливают до метки водой и перемешивают.

Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы в пламя воздух-ацетилен или закись азот-ацетилен в порядке увеличения абсорбции до получения стабильных показаний для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки. Измеряют атомную абсорбцию кальция при длине волны 422,7 нм и магния при длине волны 285,2 нм.

После вычитания значения атомной абсорбции контрольного опыта из значения атомной абсорбции раствора анализируемой пробы находят массовую концентрацию окиси кальция или оки-

си магния в растворе анализируемой пробы по градуировочному графику.

8.3.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в восемь платиновых тиглей помещают по 2 г смеси для сплавления и проводят анализ по 8.3.1.

В семь конических колб вместимостью 100 см³ приливают 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0; 13,0 см³ стандартного раствора Б окиси кальция, что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007; 0,0009; 0,0011; 0,0013 г окиси кальция и 0,5; 1,0; 1,5, 2,0; 2,5; 3,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б окиси магния, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001; 0,00012; 0,0002 г окиси магния, приливают 5 см³ раствора азотнокислого лантана или 5 см³ раствора хлористого стронция, 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Восьмая колба, не содержащая стандартные растворы, служит для проведения контрольного опыта

Измерение атомной абсорбции полученных растворов проводят как указано в 8.3.1.

8.4 **Обработка результатов**

8.4.1 Массовую долю общей окиси кальция (в сумме соединения окиси кальция и фтористого кальция) и массовую долю окиси магния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{CV \cdot 100}{m}, \qquad (12)$$

где C — массовая концентрация окиси кальция (окиси магния) в растворе анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора, используемый для измерения абсорбции, см³;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю окиси кальция (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = X - X_2 \cdot 0{,}7182, \qquad (13)$$

где X — массовая доля общей окиси кальция (в сумме соединения окиси кальция и фтористого кальция), %,

X_2 — массовая доля фтористого кальция, %;

0,7182 — коэффициент пересчета фтористого кальция на окись кальция.

8.4.2 Нормы точности и нормативы контроля определения массовой доли окиси кальция и окиси магния приведены в таблицах 1, 2.

УДК 66.045.52:546 41—31.06+66.046.52:546—31:006.354

ОКС 71.040.040 В09 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: флюсы, электрошлаковый переплав, методы определения окиси кальция и окиси магния, титриметрический метод, атомно-абсорбционный метод, реактивы, растворы, массовая доля

gost.e-ecolog.ru