УДК 622.341.1:546.621-31.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Методы определения окиси алюминия

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets. Methods for the determination of aluminium oxide

ГОСТ 23581.17—81 (СТ СЭВ 1228—78)

Взамен ГОСТ 12745—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1189 срок действия установлен

с 01.01.1982 г.
до 01.07.1985 г.

97г

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

изс 2-87г

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрический метод определения окиси алюминия при массовой доле от 0,1 до 10%, комплексонометрический метод — при массовой доле окиси алюминия от 1 до 25% и атомно-абсорбционный метод — при массовой доле окиси алюминия от 0,1 до 25%.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 1228—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23581.0—80.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного внутрикомплексного соединения алюминия с алюминоном в присутствии буферного раствора (pH 4,5—4,6) с последующим фотометрированием окрашенного раствора.

При массовой доле титана до 0,5% влияние трехвалентного железа устраняют восстановлением его аскорбиновой кислотой до двухвалентного.

При массовой доле титана более 0,5% и суммы окисей кальция и магния не более 5%, титан и другие сопутствующие эле-

gost.e-ecolog.ru

менты (железо, хром и т. д.) отделяют от алюминия осаждением гидроокисью натрия.

При массовой доле титана более 0,5% и суммы окисей кальция и магния более 5% алюминий вместе с титаном, железом, хромом отделяют уротропином от кальция и магния, затем железо, хром, титан отделяют от алюминия осаждением гидроокисью натрия.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000°С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий нагревают постепенно до 350—400°С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5 ч;

смесь для сплавления: тщательно перемешивают 1 г измельченного безводного тетраборнокислого натрия и 4 г безводного углекислого натрия. Смесь хранят в закрытой банке;

натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199—78;

алюминий первичный по ГОСТ 11069—74 (не менее 99,95%);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1, 1:7;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79;

кислоту аскорбиновую по ГОСТ 4815—76, раствор 20 г/дм³, свежеприготовленный;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 250 г/дм³;

уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 250 г/дм³ и 0 г/дм³;

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72;

фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, индикатор, спиртовый раствор 1 г/дм³;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм³ и 45 г/дм³;

буферный раствор: 115 г уксуснокислого натрия растворяют в 600 см³ воды, раствор фильтруют, прибавляют 75 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают;

железо хлорное, раствор: 1,43 г окиси железа растворяют в 25 см³ соляной кислоты, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают;

алюминон по ГОСТ 9859—74, раствор 1 г/дм³: 1 г алюминона помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 50—

70 см³ воды при кипячении в течение 5—7 мин. Раствор охлаждают, фильтруют и разбавляют водой, предварительно прокипяченной, до 1 дм³. Раствор пригоден в течение нескольких недель. Если при хранении образуется осадок, раствор фильтруют через плотный фильтр;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76;

стандартные растворы алюминия:

раствор А: 0,5292 г алюминия растворяют при нагревании в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, прибавляют несколько капель азотной кислоты до прекращения вспенивания раствора и продолжают нагревание до удаления окислов азота. Охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг окиси алюминия;

раствор Б: 50 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 1 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,2 мг окиси алюминия;

бумагу универсальную индикаторную.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески железной руды, концентрата, агломерата или окатыша и аликвота анализируемого раствора в зависимости от массовой доли окиси алюминия указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля окиси алюминия, %	Масса навески, г	Аликвота раствора, см³	Масса окиси алюминия в аликвоте, мг
От 0,1 до 0,5	0,25	10	0,01—0,05
Св. 0,5 „ 1	0,1	10	0,02—0,04
„ 1 „ 10	0,1	5	0,02—0,2

2.2.2. Навеску помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г смеси для сплавления, перемешивают и сплавляют, накрыв крышкой, в муфельной печи при температуре 950—1050°С в течение 3—5 мин с момента расплавления смеси. Плав охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, содержащий 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7 и нагретой до 60—70°С. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до полного растворения плава, не допуская при этом кипения раствора. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

При наличии в руде, концентрате, агломерате и окатыше марганца (плав окрашен в зеленый цвет) во избежание порчи платинового тигля плав выщелачивают в 50—80 см³ воды, извлекают тигель и обмывают его водой. К раствору прибавляют 12 см³ со-

ляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения для разрушения избытка перекиси водорода.

Для определения окиси алюминия можно использовать раствор, полученный в фотометрическом методе определения двуокиси кремния по ГОСТ 23581.15—81.

2.2.3. При массовой доле титана до 0,5% полученный раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Затем раствор фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата. После этого отбирают аликвоту (см. табл. 1) в коническую колбу вместимостью 100 см³.

Для установления pH-среды прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (45 г/дм³) до изменения окраски индикатора. К нейтрализованному раствору приливают 1 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7, энергично перемешивают, приливают 3 см³ раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 5—10 мин, затем приливают 20 см³ буферного раствора и при перемешивании добавляют 2 см³ раствора алюминона при массовой доле окиси алюминия до 1% и 5 см³ — при массовой доле окиси алюминия более 1%.

Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 530 нм или на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания 500—540 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя раствора 10—20 мм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

2.2.4. При массовой доле титана более 0,5%, но не более 5% суммы окисей кальция и магния раствор, полученный в соответствии с п. 2.2.2, выпаривают до 50—60 см³, охлаждают, нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (200 г/дм³) до начала выпадения гидроокиси железа и дают 50 см³ раствора гидроокиси натрия (200 г/дм³) в избыток, хорошо перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 2мин. Раствор вместе с осадком переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки, тщательно перемешивают и дают осадку отстояться. Раствор фильтруют в сухой стакан через сухой фильтр средней плотности, отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают аликвоту в мерную колбу вместимостью 100 см³ в соответствии с табл. 1, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной 1 : 7, и дают 1 см³ ее в избыток. Приливают 3 см³ раствора аскорбиновой кислоты, оставляют на 5—10 мин и далее анализ проводят, как описано в п. 2.2.3.

2.2.5. При массовой доле титана более 0,5% и сумме окисей кальция и магния более 5% раствор, полученный в соответствии

с п. 2.2.2, осторожно нейтрализуют аммиаком до появления незначительного осадка гидроокисей. Нейтрализацию раствора контрольного опыта до pH 2—3 проводят по универсальной индикаторной бумаге. Затем приливают 40 см³ раствора хлористого аммония, перемешивают, далее по каплям приливают 30 см³ раствора уротропина (250 г/дм³). Нагревают раствор до 70—80°С и выдерживают при этой температуре в течение 10 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, обмывают 2—3 раза стенки стакана и 4—6 раз осадок на фильтре теплым раствором уротропина (50 г/дм³). Осадок на фильтре растворяют в 40—50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводили осаждение полуторных окислов. Фильтр промывают 10—12 раз горячей водой. Полученный фильтрат нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (200 г/дм³) до начала выпадения гидроокиси железа и далее анализ продолжают, как описано в п. 2.2.4.

2.2.6. Для внесения поправки на массу окиси алюминия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу окиси алюминия по градуировочному графику.

2.2.7. Для построения градуировочного графика при массовой доле окиси алюминия от 0,1 до 1% в стаканы вместимостью 300—400 см³, содержащие по 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7 и нагретой до 60—70°С, помещают по 2 г смеси для сплавления, по 10 см³ раствора хлорного железа и 1; 2,5; 4; 5; 6,5 см³ стандартного раствора алюминия (раствор Б), что соответствует 0,2; 0,5; 0,8; 1; 1,3 мг окиси алюминия. Далее анализ проводят по пп. 2.2.3 или 2.2.4 и 2.2.5 в зависимости от состава анализируемого образца. Для окрашивания отбирают аликвоту раствора 10 см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (45 г/дм³) или соляной кислотой, разбавленной 1 : 7, прибавляют по 1 см³ этой же соляной кислоты в избыток, добавляют 3 см³ раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 5—10 мин, затем прибавляют по 20 см³ буферного раствора и при перемешивании добавляют по 2 см³ раствора алюминона, доводят водой до метки и перемешивают.

Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 2.2.3.

2.2.8. Для построения градуировочного графика при массовой доле окиси алюминия от 1 до 10% в стаканы вместимостью 300—400 см³, содержащие по 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 7 и нагретой до 60—70°С, помещают по 2 г смеси для сплавления, по 2,5 см³ раствора хлорного железа и 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³

стандартного раствора алюминия (раствор А), что соответствует 1, 2, 4, 6, 8, 10 мг окиси алюминия. Далее поступают, как при построении графика для массовой доли окиси алюминия от 0,1 до 1%. Для окрашивания отбирают аликвоту анализируемого раствора 5 см³ с добавлением 5 см³ раствора алюминона.

Контрольный опыт для градуировочного графика проводят, как указано выше, без добавления стандартного раствора алюминия.

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам окиси алюминия строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса окиси алюминия, найденная по градуировочному графику, мг;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси алюминия на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

m — масса навески пробы, соответствующая аликвоте раствора, г.

2.3.2. Расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля окиси алюминия, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,1 до 0,2	0,03
Св. 0,2 „ 0,5	0,05
„ 0,5 „ 1	0,1
„ 1 „ 2	0,2
„ 2 „ 5	0,3
„ 5 „ 10	0,4

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании комплекса алюминия с трилоном Б в кислой среде с последующим титрованием избытка трилона Б раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при pH 5,5—5,8.

Алюминий отделяют от кальция и магния осаждением его уротропином вместе с железом, хромом и титаном, которые затем отделяют осаждением гидроокисью натрия.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

алюминий первичный по ГОСТ 11069—74 (не менее 99,95%);

железо карбонильное (99,99%);

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий углекислый по ГОСТ 83—79;

натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199—78;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1; 1:20;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1 : 1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

кислоту уксусную по ГОСТ 61—75;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1 : 1;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 250 г/дм^3;

уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 250 г/дм^3 и 50 г/дм^3;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 460 г/дм^3;

буферный раствор (pH 5,7—5,8): 300 г уксуснокислого натрия растворяют в воде, приливают 6 см^3 уксусной кислоты, доливают водой до 1 дм^3 и перемешивают;

соль динатриевую этилендиамин-N, N, N′N′-тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм^3: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см^3 и растворяют при нагревании в 100 см^3 воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают. Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают по стандартному раствору алюминия, проведенному через стадии анализа. Для этого в стакан вместимостью 300—400 см^3 помещают стандартный раствор алюминия и навеску карбонильного железа в количествах, соответствующих их массовым долям в пробе, и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.2.

Массовую концентрацию (C) раствора трилона Б по окиси алюминия в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V - V_1 K_1},$$

где m — масса окиси алюминия в аликвоте стандартного раствора, г;

V — объем раствора трилона Б, взятый для установки массовой концентрации, см³;

V_1 — объем раствора цинка, израсходованный на титрование избытка раствора трилона Б, см³;

K_1 — коэффициент, определяющий соотношение между объемами растворов трилона Б и уксуснокислого цинка, установленный по п. 3.2.5;

цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823—78, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³, готовят следующим образом: 5,5 г уксуснокислого цинка растворяют в 100 см³ воды, приливают 5 см³ уксусной кислоты, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают;

стандартный раствор алюминия: 1,0584 г алюминия растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, прибавляют несколько капель азотной кислоты до прекращения вспенивания раствора и кипятят до удаления окислов азота. Охлажденный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 2 мг окиси алюминия;

ксиленоловый оранжевый, индикатор; применяют в смеси с хлористым калием в массовом отношении 1 : 100;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) по ГОСТ 10816—64, индикатор, 1%-ный раствор;

бумагу универсальную индикаторную.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Масса навески железной руды, концентрата, агломерата или окатыша и объем аликвоты анализируемого раствора в зависимости от массовой доли окиси алюминия указаны в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля окиси алюминия, %	Масса навески, г	Аликвота раствора, см³
От 1 до 3	1	100
Св. 3 „ 5	0,5	100
„ 5 „ 25	0,5	50

3.2.2. Навеску помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, смачивают водой, приливают 20—30 см³ соляной кислоты, накры-

вают стакан часовым стеклом и медленно нагревают. После растворения основной массы навески приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и 3—5 капель в избыток, раствор выпаривают досуха. Приливают 10 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют дважды. К сухому остатку приливают 10—20 см³ соляной кислоты, нагревают до растворения солей, приливают 30—50 см³ горячей воды и отфильтровывают нерастворимый осадок на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 20, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют при температуре 500—600°С, охлаждают, увлажняют несколькими каплями воды, приливают 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и 10 см³ фтористоводородной кислоты. Медленно нагревают до полного удаления паров серного ангидрида, прокаливают при 400—500°С. К остатку прибавляют 1 г углекислого натрия и сплавляют при 950—1000°С в течение 20 мин. Охлажденный плав растворяют в основном растворе.

Полученный раствор выпаривают до 100 см³, нейтрализуют аммиаком до появления незначительного осадка гидроокисей. Нейтрализацию раствора контрольного опыта pH 2—3 проводят по универсальной индикаторной бумаге. Затем приливают 40 см³ раствора хлористого аммония, перемешивают, далее медленно, по каплям приливают 30 мл раствора уротропина (250 г/дм³). Нагревают раствор до 70—80°С и выдерживают при указанной температуре в течение 10 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности. Промывают 2—3 раза стенки стакана и 4—6 раз осадок на фильтре теплым раствором уротропина (50 г/дм³). Осадок на фильтре растворяют в 40—50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводили осаждение полуторных окислов, фильтр промывают 10—12 раз горячей водой.

Раствор упаривают до 100 см³, нейтрализуют раствором гидроокиси натрия до начала выпадения гидроокиси железа и дают 20 см³ в избыток, хорошо перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 1 мин. Раствор охлаждают, переливают с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, перемешивают, дают осадку отстояться. Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

3.2.3. Отбирают аликвоту раствора в коническую колбу вместимостью 250 см³ в соответствии с табл. 3, разбавляют, если нужно, до объема 100 см³, нейтрализуют соляной кислотой, разбав-

ленной 1 : 1, в присутствии метилового оранжевого и 3 см³ ее дают в избыток, приливают из бюретки 25 см³ раствора трилона Б, нагревают до кипения и кипятят 1 мин, медленно нейтрализуют аммиаком, разбавленным 1 : 1, в присутствии 1—2 капель метилового оранжевого до перехода окраски в желто-оранжевую. Затем приливают 20 см³ буферного раствора, охлаждают до комнатной температуры и титруют избыток трилона Б раствором уксуснокислого цинка в присутствии 30—40 мг ксиленолового оранжевого до перехода окраски раствора из желтой в малиново-красную.

3.2.4. Для внесения поправки на массу окиси алюминия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.2.5. Для определения соотношения между объемами растворов уксуснокислого цинка и трилона Б с учетом контрольного опыта в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают аликвоту раствора контрольного опыта равную аликвоте раствора пробы (см. табл. 3). Если необходимо, разбавляют водой до 100 см³, нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной 1 : 1, в присутствии метилового оранжевого и прибавляют 3 см³ ее в избыток. Затем приливают из бюретки 25 см³ раствора трилона Б и продолжают определение в соответствии с п. 3.2.3.

Коэффициент K_1, определяющий соотношение между объемами растворов трилона Б и уксуснокислого цинка, вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{V}{V_1},$$

где V — объем раствора трилона Б, взятый для определения коэффициента, см³;

V_1 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование, см³.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю окиси алюминия (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V - V_1 \cdot K_1) \cdot C \cdot K \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б, взятый для связывания алюминия, см³;

V_1 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка раствора трилона Б, см³;

K_1 — коэффициент, определяющий соотношение между объемами растворов трилона Б и уксуснокислого цинка;

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

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси алюминия на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по формуле п. 2.3.1;

m — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г.

3.3.2. Расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля окиси алюминия, %	Допускаемое расхождение, %
От 1 до 2	0,1
Св. 2 „ 5	0,2
„ 5 „ 10	0,3
„ 10 „ 25	0,5

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения излучения лампы с полым катодом атомами алюминия при длине волны 309,3 нм. Для атомизации раствора используют пламя закись азота—ацетилен.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

4.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000—1100°С;

спектрофотометр атомно-абсорбционный, снабженный горелкой для пламени закись азота—ацетилен и источником излучения для алюминия;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

закись азота газообразную;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий нагревают постепенно до температуры 350—400°С и прокаливают при указанной температуре в течение 1,5 ч;

железо карбонильное (99,99%);

алюминий первичный по ГОСТ 11069—74 (не менее 99,95%);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1 и 1 : 50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1 : 4;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1 : 1;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор 20 г/дм^3;

никель двухлористый 6-водный по ГОСТ 4038—79, раствор 20 г/дм³;

железо хлорное, раствор: 10 г железа карбонильного растворяют в стакане вместимостью 800 см³ в 300 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и 25 см³ азотной кислоты, разбавленной 1 : 4. После растворения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 10 мг железа;

стандартные растворы алюминия:

раствор А: 1,0584 г алюминия растворяют при нагревании в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, прибавляют несколько капель азотной кислоты, продолжают нагревание до прекращения вспенивания раствора и удаления окислов азота. Для ускорения растворения алюминия в соляной кислоте разложение ведут в присутствии платиновой спирали или 1 см³ раствора хлористого никеля, как катализаторов. Охлаждают раствор, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 2 мг окиси алюминия;

раствор Б: 100 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,2 мг окиси алюминия.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. *Щелочное сплавление*

Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, добавляют 2 г тетраборнокислого натрия и 1 г углекислого натрия, перемешивают, накрывают тигель крышкой и сплавляют в течение 15—20 мин при 950—1050°С. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до полного растворения плава.

Тигель извлекают из стакана, обмывают его водой. Раствор, если необходимо, упаривают до объема 50—60 см³.

4.2.2. *Кислотное растворение с доплавлением нерастворимого остатка*

Навеску руды, концентрата, агломерата и окатыша массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 5—10 см³ соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и медленно нагревают до растворения навески. Добавляют 2—3 капли азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота. Снимают часовое стекло, обмывают его водой и выпаривают раствор досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты при нагревании, приливают 50 см³ воды, нагревают до кипения и фильтруют на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой.

Осадок на фильтре промывают 8—10 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, затем горячей водой до исчезновения желтой окраски фильтра. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 500—600°С. К остатку приливают 1—2 капли воды, 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 1 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000°С до получения однородного плава. После охлаждения плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 50, и полученный раствор присоединяют к основному раствору. Объединенный раствор, если необходимо, упаривают до объема 50—60 см³.

4.2.3. Раствор, полученный по пп. 4.2.1 или 4.2.2, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту анализируемого раствора в соответствии с табл. 5 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора хлористого калия, соответствующее количество раствора железа (табл. 5), доводят водой до метки и перемешивают.

Таблица 5

Массовая доля окиси алюминия, %	Аликвота раствора, см³	Масса окиси алюминия в аликвоте, мг	Объем раствора железа, см³
От 0,1 до 5	50	0,25—12,5	—
Св. 5 „ 10	20	5—10	5
10 „ 25	10	5—12,5	8

4.2.4. Раствор распыляют в пламени закись азота—ацетилен и измеряют абсорбцию алюминия при длине волны 309,3 нм.

Каждый раствор фотометрируют дважды и для расчета берут среднее арифметическое из двух значений абсорбции.

После каждого фотометрирования пробы распыляют воду до получения нулевого показания шкалы прибора.

4.2.5. Для внесения поправки на массу окиси алюминия в реактивах одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденным значениям абсорбции исследуемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят массу окиси алюминия по градуировочному графику.

4.2.6. Раствор, полученный в соответствии с пп. 4.2.1 или 4.2.2, может быть использован для определения кальция и магния атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 23581.16—81.

4.2.7. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают 1, 2, 3, 4, 5 см³ стандартного раствора алюминия (раствор Б), что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 мг окиси алюминия (при массовой доле окиси алюминия от 0,1 до 0,4%) или 0,5; 1; 2,5; 5; 7,5 см³ стандартного раствора алюминия (раствор А), что соответствует 1, 2, 5, 10, 15 мг окиси алюминия (при массовой доле окиси алюминия от 0,4 до 25%), приливают 20 см³ раствора хлористого калия, 10 см³ раствора железа доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор фотометрируют в соответствии с п. 4.2.4.

Контрольный опыт для градуировочного графика проводят, как указано выше, без добавления стандартного раствора алюминия.

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

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые массы элементов для определения в пробах (см. табл. 5) и для градуировочных графиков (см. п. 4.2.7) необходимо считать рекомендуемыми.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю окиси алюминия (X_2) в процентах вычисляют по формуле, приведенной в п. 2.3.1.

4.3.2. Расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля окиси алюминия, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,1 до 0,2	0,025
Св. 0,2 „ 0,5	0,03
„ 0,5 „ 1	0,05
„ 1 „ 2	0,1
„ 2 „ 5	0,2
„ 5 „ 10	0,3
„ 10 „ 25	0,5

Изменение № 1 ГОСТ 23581.17—81 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения окиси алюминия

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09.12.86 № 3720 срок введения установлен

с 01.05.87

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0709.

Вводная часть. Второй абзац дополнить словами: «в части раздела 4 и частично в части раздела 3».

Раздел 2. Вводную часть дополнить абзацем (после четвертого): «Соотношение алюминия и ванадия не должно превышать 1:5».

Пункт 2.1.1. Девятый абзац. Заменить значение: 99,95 на 99,9;

дополнить абзацами (после девятого):

«железа окись по ГОСТ 4373—77;

железо карбонильное (99,99 %);

никель двухлористый, 6-водный, по ГОСТ 4038—79, раствор 20 г/дм³»;

десятый абзац после значения 1:1 дополнить значением: 1:5;

тринадцатый абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 4815—76»;

двадцатый абзац изложить в новой редакции: «железо хлорное, раствор: 14,3 г окиси железа растворяют в 100 см³ соляной кислоты, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают или 10 г карбонильного железа растворяют в 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора и выпаривают раствор досуха. Затем прибавляют 20 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают»;

двадцать первый абзац. Заменить слова: «Раствор пригоден в течение нескольких недель. Если при хранении образуется осадок, раствор фильтруют через плотный фильтр» на «Раствор можно использовать в течение нескольких дней, если он остается прозрачным»;

двадцать четвертый абзац после слов «до удаления окислов азота» дополнить словами: «Для ускорения растворения алюминия в соляной кислоте разложение ведут в присутствии платиновой спирали, которую перед окислением извлекают из раствора, или в присутствии 1 см³ раствора хлористого никеля, как катализатора».

Пункт 2.2.1. Таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Массовая доля окиси алюминия, %	Масса навески, г	Аликвота раствора, см³	Масса окиси алюминия в аликвоте, мг
От 0,1 до 0,5	0,25	10	0,01—0,05
Св. 0,5 » 2,5	0,1	10	0,02—0,1
» 2,5 » 10	0,1	5	0,05—0,2

Пункт 2.2.2. Первый абзац. Заменить значение и слова: 2 г на 2—2,5 г, «содержащий 100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:7 и нагретой до 60—70°» на «приливают 60 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:5»;

второй абзац. Заменить значение: 12 см³ на 10 см³;

третий абзац изложить в новой редакции: «Для определения окиси алюминия можно использовать раствор, полученный по п. 2.2.3 ГОСТ 23581.15—81 (после выделения двуокиси кремния), подобрав соответствующее разбавление и аликвоту, или раствор, полученный по п. 4.2.1, ГОСТ 23581.15—81».

Пункт 2.2.3. Второй абзац. Заменить слова: «Для установления pH-среды прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором гидроокиси натрия (45 г/дм³) до изменения окраски индикатора» на «Стенки колбы обмы-

(Продолжение см. с. 48)

вают водой и прибавляют по каплям раствор гидроокиси натрия (45 г/дм³) до появления бурой окраски».

Пункт 2.2.4. Заменить слова: «и дают 50 см³ раствора гидроокиси натрия (200 г/дм³) в избыток, хорошо перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 2 мин» на «которую растворяют прибавлением по каплям соляной кислоты, разбавленной 1:1, и с избытком 1 см³. Полученный раствор осторожно при перемешивании вливают в колбу, содержащую 50 см³ горячего раствора гидроокиси натрия (200 г/дм³) (при определении менее 1 % окиси алюминия предпочтительно использование кварцевой посуды), нагревают до кипения и кипятят в течение 2 мин».

Пункт 2.2.6. Второй абзац дополнить словами: «или методом сравнения».

Пункт 2.2.7. Заменить значения: «от 0,1 до 1 %» на «от 0,1 до 2,5 %»; после значения 6,5 дополнить значением: 13; после значения 1,3 дополнить значением: 2,6; после слов «1 –2 капли фенолфталеина» дополнить словами: «(при необходимости)».

Пункт 2.2.8. Первый абзац. Заменить значения: «от 1 до 10 %» на «от 2,5 до 10 %»;

заменить значения и слова: «по 2,5 см³ раствора хлорного железа и 1; 2; 4; 6; 8; 10 см³» на «по 5 см³ хлорного железа и 2,5; 4; 6; 8; 10 см³»;

после слов «что соответствует» заменить значения: 1; 2 на 2,5;

второй абзац дополнить словами: «и раствора хлорного железа».

Пункт 2.2 дополнить пунктом — 2.2.9: «2.2.9. Для приготовления раствора сравнения в три стакана вместимостью 300—400 см³ приливают по 60 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:5, по 2 г смеси для сплавления, раствор хлорного железа в соответствии с содержанием железа в пробе, стандартный раствор окиси алюминия А или Б в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси алюминия, и проводят через стадии анализа аналогично определению в испытуемых пробах».

Пункт 2.3.1 после слов «(X) в процентах» дополнить словами: «при использовании градуировочного графика»;

Раздел 2 дополнить пунктом — 2.3.1*а* (после п. 2.3.1):

«2.3.1а. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot D \cdot 100}{m \cdot D_1 \cdot 1000} \cdot K,$$

где m_1 — масса окиси алюминия в растворе сравнения, мг;

D — оптическая плотность анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта;

m — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

D_1 — оптическая плотность раствора сравнения, за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси алюминия на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1».

Пункт 3.1.1. Четвертый абзац. Заменить значение: 99,95 на 99,9;

двадцать второй абзац после слов «до удаления окислов азота» дополнить словами: «Для ускорения растворения алюминия в соляной кислоте разложение ведут в присутствии платиновой спирали, которую перед окислением извлекают из раствора или в присутствии 1 см³ раствора хлористого никеля, как катализаторов»;

двадцать четвертый абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 10816—64»

Пункт 3.3.1. Формула и экспликация. Заменить обозначение: V_1 на V_2.

Раздел 4. Вводную часть изложить в новой редакции:

«Метод основан на измерении атомного поглощения алюминия при длине волны 309,3 нм. Для атомизации раствора используют пламя закись азота — ацетилен».

Пункт 4.1.1 дополнить абзацем (после шестнадцатого): «водорода перекись по ГОСТ 10929—76»;

(Продолжение см. с. 49)

девятнадцатый абзац после слов «в присутствии платиновой спирали» дополнить словами: «которую перед окислением извлекают из раствора».

Пункт 4.2.1 дополнить абзацем: «При наличии в руде, концентрате, агломерате или окатыше марганца (плав окрашен в зеленый цвет) во избежание порчи платинового тигля плав выщелачивают в 50—60 см³ воды, извлекают тигель и обмывают его водой. К раствору прибавляют 10 см³ соляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения для разрушения избытка перекиси водорода».

Пункт 4.2.6 дополнить абзацем: «При использовании для определения окиси алюминия растворов, подготовленных для определения окиси кальция и окиси магния по п. 4.2.3.1 ГОСТ 23581.16—81, необходимо подобрать соответствующую аликвоту и выравнять кислотность испытуемых растворов и растворов градуировочного графика».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.2.8: «4.2.8. Допускается проведение определения по методу сравнения. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартный раствор алюминия А или Б в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси алюминия, приливают по 20 см³ раствора хлористого калия, по 10 см³ раствора желе-

(Продолжение см. с. 50)

ста, доливают водой до метки и перемешивают. Растворы фотометрируют в соответствии с п. 4.2.4».

Пункт 4.3.1 после слов «в процентах» дополнить словами: «при использовании градуировочного графика».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3.1*а* (после п. 4.3.1):

«4.3.1а Массовую долю окиси алюминия (X_2) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1 \cdot 1000} \cdot K,$$

где m_1 — масса окиси алюминия в растворе сравнения, мг;

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

m — масса навески, соответствующего аликвоте анализируемого раствора, г;

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

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси алюминия на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1».

(ИУС № 2 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru