УДК 622.341.1:543.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ

Методы определения окиси кальция и окиси магния

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

ГОСТ 23581.16—81 (СТ СЭВ 1200—78

Взамен ГОСТ 12744—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 1188 срок действия установлен

с 01.01.1982 г.
до 01.07.1987 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает гравиметрический метод определения окиси кальция и окиси магния при массовой доле их от 1 до 30%, комплексонометрические методы при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 30% и атомно-абсорбционный метод при массовой доле окиси кальция от 0,015 до 20% и окиси магния от 0,015 до 10%.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 1200—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении кальция в виде оксалата после предварительного отделения мешающих компонентов аммиаком в присутствии окислителя и осаждении магния в виде двойной соли фосфата магния-аммония в фильтрате после отделения кальция с последующим прокаливанием до пирофосфата магния.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

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

ртуть хлорную (сулему);

калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77;

кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм³;

калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм³;

смесь для спекания: 10 г тонкоизмельченного углекислого натрия смешивают с 4 г щавелевой кислоты и 1 г азотнокислого калия;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1, 1 : 4, 1 : 20 и 1 : 50;

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

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1 : 20, не содержащий карбонатов;

аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 100 г/дм³;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 20 г/дм³, нейтрализованный аммиаком по индикатору метиловому оранжевому;

аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, растворы 40 г/дм³ и 1 г/дм³ (нейтрализованные аммиаком по индикатору метиловому оранжевому);

аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772—74, раствор 100 г/дм³;

бром по ГОСТ 4109—79;

бромную воду, насыщенный раствор: 50 см³ брома растворяют в 1 дм³ воды;

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм³: 1 г желатина помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 30—40 см³ воды и выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем стакан с содержимым помещают в воду, нагретую до 60—70°С, и при перемешивании нагревают до растворения желатина, после чего доливают водой до объема 100 см³ и вновь перемешивают. Раствор желатина без консервирующих средств пригоден в течение 1—2 сут; пригодность желатина устанавливают по образованию при взбалтывании устойчивой пены. Чтобы сохранить раствор желатина в течение 1—2 мес, прибавляют 0,1 г хлорной ртути на каждые 100 см³ раствора;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) по ГОСТ 10816—64, индикатор, раствор 1 г/дм³.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. *Разложение пробы спеканием*

2.2.1.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 1 г (при массовой доле окиси кальция до 5%) или 0,5 г (при массовой доле окиси кальция свыше 5%) помещают в фарфоровый тигель с неповрежденной глазурью, смешивают с 3 или 1,5 г смеси для спекания до получения однородной по цвету массы.

Полученную смесь заворачивают в конденсаторную или папиросную бумагу. Ампулообразный кулечек помещают на двойную прокладку из беззольной увлажненной фильтровальной бумаги в платиновый тигель. Тигель с содержимым помещают в муфельную печь на дно опрокинутого фарфорового тигля (для предупреждения перегрева и приплавления нижней части спека) и выдерживают при 750—800°С в течение 15—20 мин. При спекании легкоплавких материалов не следует поднимать температуру печи выше 780°С.

После охлаждения спек, легко отделяющийся от тигля, переносят в стакан вместимостью 300 см³, приливают 10—15 см³ горячей воды, перемешивают, накрывают стакан часовым стеклом и через несколько минут осторожно приливают 20—25 см³ соляной кислоты. Содержимое стакана быстро нагревают до кипения и кипятят до полного растворения спека. Для материалов, содержащих барий, приливают 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1. Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 10—15 см³ соляной кислоты, 1—2 см³ раствора желатина, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Затем добавляют еще 1—2 см³ раствора желатина, снова перемешивают и через 15—20 мин разбавляют теплой водой до 40—50 см³. В присутствии значительных количеств титана (более 1%) перед добавлением желатина прибавляют несколько капель перекиси водорода.

Через 10—15 мин осадок кремниевой кислоты количественно переносят на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 300—400 см³.

Стакан, в котором проводили выделение кремниевой кислоты, обмывают 3—4 раза теплой соляной кислотой, разбавленной 1 : 50. Такой же кислотой промывают 8—10 раз фильтр с осадком, затем 4—5 раз теплой водой. Полученный осадок можно использовать для определения двуокиси кремния по ГОСТ 23581.15—81. Фильтрат анализируют по п. 2.2.3.

2.2.2. *Кислотное разложение пробы*

2.2.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 1 г (при массовой доле окиси кальция до 5%) или 0,5 г

(при массовой доле окиси кальция свыше 5%) помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 15—20 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, добавляемой по каплям. Для материалов, содержащих барий, приливают 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1. Затем выпаривают раствор досуха. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, вновь выпаривают досуха и выдерживают при температуре от 120 до 130°С в течение 40—60 мин. После охлаждения остатка добавляют 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см³ горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³.

Стакан, в котором проводилось выделение кремниевой кислоты ,обмывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, такой же кислотой промывают 3—4 раза фильтр с осадком, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 500—600°С. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и слегка прокаливают при 400—500°С. Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия или углекислого натрия-калия при 950—1000°С. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 50—60 см³ горячей воды и нагревают до выщелачивания плава. Раствор кипятят и фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненной фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают 3—5 раз раствором углекислого натрия или углекислого калия-натрия 1 г/дм³. Фильтрат и промывной раствор отбрасывают.

Промытый осадок растворяют в 10—15 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, затем фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

2.2.3. Раствор, полученный по пп. 2.2.1 или 2.2.2, объем которого не должен превышать 100—150 см³, нагревают до кипения, приливают 5 10 см³ соляной кислоты и нейтрализуют аммиаком до появления слабого, но устойчивого осадка в виде мути, который растворяют в соляной кислоте, приливая ее по каплям.

В прозрачный раствор приливают 5—10 см³ раствора надсернокислого аммония или 50 см³ бромной воды и раствор аммиака до появления отчетливого запаха. Раствор кипятят 1—2 мин для полной коагуляции осадка, наблюдая, чтобы в процессе кипячения все время был избыток аммиака.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячим раствором хлористого аммония, растворяют в 30—40 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, содержащей 10 капель перекиси водорода, собирая раствор в стакан, где проводилось осаждение. Фильтр промывают 3—4 раза соляной кислотой, разбавленной 1 : 20, и 4—5 раз горячей водой. Раствор нагревают до кипения и повторяют осаждение аммиаком в присутствии надсернокислого аммония или бромной воды, как описано выше. Промытый фильтр с осадком гидроокисей отбрасывают, фильтрат присоединяют к раствору в стакане вместимостью 500 см³. Затем раствор нейтрализуют соляной кислотой по индикатору метиловому оранжевому, приливают 5 см³ кислоты в избыток и выпаривают до объема 150—200 см³. К горячему раствору приливают 30—40 см³ раствора щавелевокислого аммония 40 г/дм³ и медленно нейтрализуют аммиаком по индикатору метиловому оранжевому, добавляя 4—6 капель в избыток. Раствор кипятят 1—2 мин и оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, промывают 2—3 раза стакан и 3—4 раза фильтр с осадком теплым раствором щавелевокислого аммония 1 г/дм³. Фильтрат сохраняют.

Осадок щавелевокислого кальция растворяют на фильтре в 20 см³ теплой соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Фильтрат отбирают в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр 8—10 раз горячей водой. Раствор нагревают до кипения и повторяют осаждение кальция, как описано выше, приливая 15—20 см³ кипящего раствора щавелевокислого аммония 40 г/дм³, и оставляют на 3—4 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают 8—10 раз раствором щавелевокислого аммония 1 г/дм³. Фильтр с осадком щавелевокислого кальция помещают в предварительно взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в муфельной печи при 1000—1100°С в течение 1 ч. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы.

2.2.4. Фильтраты после осаждения и переосаждения кальция объединяют, помещая в стакан вместимостью 500 см³, выпаривают до получения влажных солей, приливают 30—50 см³ азотной кислоты и, накрыв стакан часовым стеклом, нагревают до начала бурного выделения газов. Нагревание раствора прекращают до окончания бурной реакции и вновь нагревают до тех пор, пока не прекратится вспенивание. Затем снимают часовое стекло и раствор выпаривают досуха. К остатку приливают 30 см³ азотной кислоты и вновь выпаривают досуха.

Обработку азотной кислотой повторяют до полного разрушения аммонийных солей. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, нагревают до растворения солей, охлаждают и приливают воды до объема раствора 150—200 см³. К раствору приливают 20—25 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и при энергичном перемешивании нейтрализуют аммиаком, приливая его в избытке по 10 см³ на каждые 100 см³ раствора. Если осадок начинает появляться еще в кислой среде, то аммиак прибавляют по каплям с интервалом 10—20 с. Затем раствор энергично перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин и оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают стакан 2—3 раза и фильтр 3—4 раза раствором аммиака, разбавленным 1 : 20. Осадок на фильтре растворяют в 15—20 см³ теплой соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр с остатком 8—10 раз теплой водой.

Раствор, объем которого не должен превышать 100 см³, охлаждают, приливают 2—3 капли индикатора метилового оранжевого, 5—10 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония и повторяют осаждение, как указано выше.

Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, и промывают 5—7 раз стакан и фильтр с осадком раствором аммиака, разбавленным 1 : 20, для удаления избытка фосфат-иона.

Фильтр с осадком в предварительно взвешенном платиновом тигле помещают в муфельную печь, высушивают, осторожно озоляют, постепенно повышают температуру до 1000—1050°С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Тигель с остатком охлаждают и взвешивают. Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы.

2.2.5. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

2.3. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса осадка окиси кальция после прокаливания за вычетом контрольного опыта, г;

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

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

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

m — масса навески пробы, г.

2.3.2. Массовую долю окиси магния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0{,}3621 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка пирофосфата магния после прокаливания за вычетом контрольного опыта, г;

0,3621 — коэффициент пересчета пирофосфата магния на окись магния;

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

m — масса навески пробы, г.

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

Таблица 1

Массовая доля окиси кальция, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,015 до 0,1	0,006
Св. 0,1 „ 0,2	0,025
„ 0,2 „ 0,5	0,06
„ 0,5 „ 1	0,1
„ 1 „ 2	0,15
„ 2 „ 4	0,2
„ 4 „ 8	0,3
„ 8 „ 16	0,4
„ 16 „ 30	0,5

Таблица 2

Массовая доля окиси магния, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,015 до 0,05	0,005
Св. 0,05 „ 0,2	0,01
„ 0,2 „ 0,5	0,04
„ 0,5 „ 1	0,1
„ 1 „ 2	0,15
„ 2 „ 5	0,2
„ 5 „ 10	0,3
„ 10 „ 20	0,4
„ 20 „ 30	0,5

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

3.1. Комплексонометрический метод для материалов, содержащих до 1% марганца

Метод основан на титровании трилоном Б кальция при pH ~ 13 и магния при pH ≈ 9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) с помощью фототитриметра в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. Влияние железа, алюминия, титана, частично марганца и других элементов устраняют добавлением триэтаноламина, связывающего их в прочные комплексы.

3.1.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр;

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

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 перегнанный, не содержащий карбонатов;

калия гидроокись, растворы 200 г/дм³ и 2 г/дм³;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм³ и 2 г/дм³ (растворы калия и натрия гидроокисей хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой);

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм³;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10%-ный раствор;

железо карбонильное (99,99%);

триэтаноламин, разбавленный 1 : 4;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция:

раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при (105±5)°С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям соляную кислоту, разбавленную 1 : 1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг окиси кальция. Массовую концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: отбирают 100 дм³ стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,5 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

стандартный раствор магния: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 1 мг окиси магния. Массо-

вую концентрацию стандартного раствора, полученного из окиси магния, устанавливают гравиметрическим методом;

соль динатриевую этилендиамин-N, N, N′N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы трилона Б с молярными концентрациями 0,0125 или 0,025 моль/дм³: 4,6 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют при нагревании в 100 см³ воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают. Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см³ помещают навеску карбонильного железа массой 0,05 г, прибавляют по 10 см³ стандартных растворов кальция А и магния и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.1.2.

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

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

где m — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая 10 см³ стандартного раствора кальция А или стандартного раствора магния, г;

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

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

Кислотный хром темно-синий, индикатор, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³: 1 г индикатора растворяют в 100 см³ триэтаноламина, разбавленного 1 : 4.

3.1.2. Проведение анализа

3.1.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, смачивают водой, приливают 5 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом, нагревают и кипятят в течение 1 мин, прибавляют 4—5 капель раствора фтористого аммония и продолжают нагревать до разложения навески. Затем вводят 3—4 капли перекиси водорода и выпаривают раствор до начала кристаллизации солей.

3.1.2.2. После растворения солей в 10—15 см³ воды раствор (при массе окиси кальция меньше 15 мг) переводят при перемешивании в стакан вместимостью 200—300 см³, в который предварительно добавлено 10 см³ раствора триэтаноламина и 15 см³ раствора гидроокиси калия или натрия (200 г/дм³).

Установив стакан в гнездо фотоэлектроколориметра и включив мешалку, к раствору добавляют 6—8 капель индикатора, разбавляют водой до 130—150 см³ и титруют раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 или 0,025 моль/дм³ (в зависимости от массовой доли окиси кальция), как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

Анализируемый раствор, содержащий более 15 мг окиси кальция, переливают в стакан вместимостью 200—300 см³, в который предварительно, кроме 10 см³ триэтаноламина и 15 см³ раствора гидроокиси калия или гидроокиси натрия (200 г/дм³), добавляют из бюретки раствор трилона Б в количестве, заведомо меньшем необходимого (для предотвращения выпадения осадка гидроокиси кальция), и далее продолжают определение, как описано выше.

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

После отстаивания раствора в течение 3—5 мин осадок отфильтровывают на беззольный крупнопористый фильтр, содержащий фильтробумажную массу. После сливания всего раствора стакан два раза тщательно обмывают раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия (2 г/дм³) и промывают им 3—5 раз (в зависимости от величины осадка) фильтр с осадком гидроокиси магния, выжидая каждый раз до полного стекания предыдущей порции промывного раствора.

Осадок на фильтре растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 50, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось определение кальция.

Промывают фильтр несколько раз теплой водой. Доводят объем раствора до 130—150 см³, приливают 4 см³ аммиака, помещают стакан с раствором в гнездо фотоэлектротитриметра и, добавляя при перемешивании 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, титруют раствором трилона Б, как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

3.1.2.3. Для определения окиси кальция и окиси магния можно использовать раствор после выделения двуокиси кремния гравиметрическим солянокислотным методом по ГОСТ 23581.15—81. Для этого фильтрат и промывные воды, полученные по ГОСТ 23581.15—81 (пп. 2.2.2 и 2.2.3), если необходимо, выпаривают и переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, в который предварительно добавлено 10 см³ раствора триэтаноламина и 15 см³ раствора гидроокиси калия или натрия (200 г/дм³). Проверяют pH раствора и, если необходимо, уве-

личивают количество прибавляемой гидроокиси натрия или калия. Затем продолжают анализ, как указано в п. 3.1.2.2.

3.1.2.4. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.1.3. Обработка результатов

3.1.3.1. Массовую долю окиси кальция или окиси магния (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C(V-V_1)\cdot K\cdot 100}{m},$$

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

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

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

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1.

m — масса навески в титруемом растворе, г.

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

3.2. **Комплексонометрический метод для материалов, содержащих более 1% марганца**

Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH~13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и магния в сумме с кальцием при pH~9—10 в присутствии индикатора эриохром черного Т или на титровании трилоном Б кальция при pH~13 и магния при pH~9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) с помощью фототитриметра в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроокисей уротропином. Влияние марганца, меди, цинка, свинца устраняется экстракцией диэтилдитиокарбаматов указанных элементов хлороформом или осаждением их диэтилдитиокарбаматом натрия или периодатом калия.

3.2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.2.1.1. При проведении анализа применяют:

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

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77 и раствор 10 г/дм³;

калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм³;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм³;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, не содержащий карбонатов;

кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

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

смесь для спекания готовят, как описано в п. 2.1;

железо карбонильное (99,99%);

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм³, готовят, как описано в п. 2.1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 4, 1:50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 250 г/дм³ и 5 г/дм³;

натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71 и растворы 20 г/дм³ и 40 г/дм³;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм³;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76 и 10%-ный раствор;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм³ и 2 г/дм³;

калия гидроокись, раствор 280 г/дм³, 200 г/дм³ и 2 г/дм³;

калий йоднокислый (периодат калия), раствор 5 г/дм³;

сахар рафинад по ГОСТ 22—78 или сахароза по ГОСТ 5833—75, раствор 40 г/дм³;

хлоридно-аммиачный буферный раствор (pH 10) : 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см³ аммиака, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают;

триэтаноламин, разбавленный 1 : 4;

гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1%-ный раствор в 70%-ном этиловом спирте;

кислотный хромтемнозеленый, индикатор, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³: 1 г индикатора растворяют в 100 см³ триэтаноламина, разбавленного 1 : 4;

хлороформ по ГОСТ 20015—74;

флуорексон, индикатор;

тимолфталеин, индикатор;

смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в соотношении 1 : 1 : 100 и тщательно растирают в агатовой ступке;

эриохром черный Т, индикатор; применяют в смеси с хлористым натрием или хлористым калием в соотношении 1 : 100;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция, аналогичные стандартным растворам в п. 3.1.1;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

окись магния по ГОСТ 4526—75;

стандартный раствор магния, аналогичный стандартному раствору в п. 3.1.1;

соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы с молярной концентрацией 0,0125 или 0,025 моль/дм³; готовят, как описано в п. 3.1.1.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см³ помещают навеску карбонильного железа массой 0,5 г, прибавляют по 10 см³ стандартных растворов кальция А и магния и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.2.2.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (*C*) по окиси кальция или окиси магния в г/см³ вычисляют, как описано в п. 3.1.1.

3.2.2. Проведение анализа

3.2.2.1. Кислотное разложение или спекание руды, концентрата, агломерата и окатыша массой 1 г и отделение двуокиси кремния проводят, как указано в пп. 2.2.1 или 2.2.2.

3.2.2.2. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропином и экстракцией диэтилдитиокарбаматов хлороформом (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 20%)*

К раствору, полученному по пп. 2.2.1 или 2.2.2, приливают 5 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают приблизительно до объема 150 см³. К раствору, нагретому до 60°С, осторожно прибавляют аммиак до возникновения незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, добавляют 20—25 см³ раствора уротропина (250 г/дм³) и выдерживают на водяной бане или слабо нагретой плите в течение 10—15 мин. Отфильтровывают осадок гидроокисей на фильтр средней плотности, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см³. Фильтр с осадком промывают горячим раствором уротропина (5 г/дм³). После охлаждения содержимое колбы доливают водой до метки и перемешивают. Из полученного раствора в зависимости от массовой доли окиси кальция или окиси магния отбирают аликвоту в соответствии с табл. 3.

Аликвоту (см. табл. 3) помещают в делительную воронку вместимостью 300 см³, разбавляют водой до 100 см³, доводят pH до значения 7—8, добавляя по каплям аммиак (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 10 см³ хло-

роформа, 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия и сильно встряхивают в течение 30 с. После разделения слоев удаляют хлороформный слой, вновь добавляют хлороформ и диэтилдитиокарбамат натрия и повторяют экстракцию до тех пор, пока хлороформный слой не будет почти бесцветным. Водный слой переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, обмывают делительную воронку водой (раствор используют для титрования кальция).

Таблица 3

Массовая доля окиси кальция или окиси магния, %	Объем аликвоты, см³	Масса окиси кальция или окиси магния в аликвоте, мг
От 0,3 до 1	100	1,2—4
Св. 1 „ 5	50	2—10
„ 5 „ 20	25	5—20
„ 20 „ 30	10	8—12

Примечание. Если массовые доли окисей находятся в разных концентрационных интервалах, то для титрования берут такую аликвоту, которая необходима для определения окиси с меньшей массовой долей.

Отбирают вторую такую же аликвоту и проводят такое же отделение, как указано выше (раствор используют для титрования суммы кальция и магния).

3.2.2.3. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропином и диэтилдитиокарбаматом натрия (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 1 до 30%)*

К раствору, полученному по пп. 2.2.1 или 2.2.2, прибавляют 5 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до объема приблизительно 150 см³. К раствору, нагретому до 60°С, осторожно приливают аммиак до появления незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, приливают 20—25 см³ раствора уротропина (250 г/дм³) и выдерживают 10—15 мин на водяной бане или слабо нагретой плите, покрытой асбестом. Затем раствор охлаждают, переливают вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³ и приливают раствор диэтилдитиокарбамата натрия в количестве 20 см³ (20 г/дм³) при массе марганца в растворе до 10 мг или 50 см³ (40 г/дм³) при массе марганца в растворе более 10 мг.

Раствор доливают водой до метки и хорошо перемешивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Две одинаковые аликвоты полученного фильтрата (см. табл. 3) помещают в конические колбы вместимостью 250 см³: одну для титрования кальция, другую для титрования суммы кальция и магния.

3.2.2.4. Для определения окиси кальция к одному из растворов, полученных по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3, добавляют воды до объема 150 см³, 5 см³ раствора сахара или сахарозы; для установления pH раствора равным 13 прибавляют 20 см³ раствора едкого кали (280 г/дм³); контроль pH осуществляют по универсальной индикаторной бумаге. Если при этом устанавливается pH менее 13, количество раствора гидроокиси калия увеличивают. К раствору прибавляют 0,1 г смешанного индикатора и проводят титрование раствором трилона Б (4,6 г/дм³) при массе окиси кальция в растворе до 10 мг и раствором трилона Б (9,3 г/дм³) при массе окиси кальция в растворе более 10 мг, до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор можно подсвечивать снизу.

3.2.2.5. Для определения суммы окиси кальция и окиси магния к раствору, полученному по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3, добавляют воды до объема 150 см³, 20 см³ буферного раствора. Величина pH раствора при этом должна быть 9—10. Контроль pH осуществляют по универсальной индикаторной бумаге. В случае установления более низкого значения pH следует увеличить количество прибавляемого буферного раствора. К раствору прибавляют 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т, перемешивают и сразу титруют раствором трилона Б (такой же концентрации, как и для определения окиси кальция) до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

3.2.2.6. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропином и периодатом калия (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 30%)*

К раствору, полученному по п. 3.1.2.1, приливают 2,5 см³ соляной кислоты, разбавляют водой до 50 см³ и осторожно прибавляют аммиак до появления незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1 : 4. К полученному раствору прибавляют 5 см³ раствора уротропина (250 г/дм³) и выдерживают 10—15 мин на водяной бане или слабо нагретой плите, покрытой асбестом.

Раствор охлаждают до 60—70°С, прибавляют 5 см³ периодата калия, энергично перемешивают и дают осадку отстояться (раствор над осадком должен быть прозрачным).

Раствор фильтруют через фильтр средней плотности с добавлением фильтробумажной массы в стакан вместимостью 250—300 см³.

Обмывают стакан 2—3 раза и 6—7 раз промывают осадок теплым раствором азотнокислого калия. Фильтрат кипятят 5—10 мин для разрушения избытка периодата калия. К охлажденному раствору приливают 5 см³ раствора триэтаноламина, 15 см³ раствора гидроокиси калия или натрия (200 г/дм³) и продолжают определение в соответствии с пп. 3.1.2.2 и 3.1.2.3.

3.2.2.7. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Нейтрализацию растворов контрольного опыта перед прибавлением уротропина ведут в присутствии 2—3 капель индикатора гексаметоксикрасного.

3.2.3. Обработка результатов

3.2.3.1. При проведении определения в соответствии с п. 3.2.2.4 массовую долю окиси кальция (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{C(V-V_1)\cdot V_2\cdot K\cdot 100}{V_3\cdot m},$$

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

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция в аликвоте анализируемого раствора, см³;

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

V_2 — объем всего анализируемого раствора, см³;

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

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³;

m — масса навески, г.

3.2.3.2. При проведении определения в соответствии с пп. 3.2.2.4 и 3.2.2.5 массовую долю окиси магния (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{C(V-V_1)\cdot V_2\cdot K\cdot 100}{V_3\cdot m},$$

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

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы окиси кальция и окиси магния, за вычетом объема трилона Б, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция, за вычетом объема трилона Б, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см³;

V_2 — объем всего анализируемого раствора, см³;

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

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³.

m — масса навески, г.

3.2.3.3. При проведении определения в соответствии с п. 3.2.2.6 массовую долю окиси кальция и окиси магния вычисляют по п. 3.1.3.1.

3.2.3.4. Расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 1 и 2.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения излучения ламп с полым катодом атомами кальция при длине волны 422,7 нм, магния — при длине волны 285,2 нм. Для атомизации раствора при определении окиси кальция используют пламя закись азота-ацетилен, при определении магния — воздух-ацетилен.

Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

4.2.1. Для проведения анализа применяют:

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

атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кальция и магния;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

закись азота газообразную;

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;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм³;

смесь для сплавления: углекислый натрий и прокаленный тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 4 : 1;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

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

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1; 1 : 4; 1 : 50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

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

железо карбонильное (99,99%);

фоновый раствор (для кислотного разложения пробы): 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 20 см³ соляной кислоты, 14,3 г углекислого натрия, предварительно растворенного в 200 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают;

фоновый раствор (для щелочного сплавления): 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. К полученному раствору приливают 430 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, 34,3 г углекислого натрия и 8,6 г тетраборнокислого натрия, предварительно растворенных в воде. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают;

кальций углекислый, ос. ч или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция;

раствор А: 1,7852 г углекислого кальция, предварительно высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 350—400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям раствор соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг окиси кальция; массовую концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,05 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

стандартные растворы магния:

раствор А: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствуют 1 мг окиси магния. Массовую концентрацию стандартного раствора, приготовленного из окиси магния, проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,025 мг окиси магния

4.2. Проведение анализа

4.2.1. *Кислотное разложение*

4.2.1.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 15—20 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, приливая ее по каплям, затем выпаривают раствор досуха. К остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, вновь выпаривают досуха и выдерживают при температуре от 120 до 130°С в течение 40—60 мин. После охлаждения остатка добавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см³ горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см³. Стакан, в котором проводилось выделение кремниевой кислоты, обмывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, такой же кислотой промывают 3—4 раза фильтр с осадком, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

4.2.1.2. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 500—600°С. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при 400—500°С. Остаток в тигле сплавляют с 1 г углекислого натрия при 950—1000°С. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 40 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 4. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100, 200, 500 см³ (в соответствии с табл. 4), доводят до метки водой и перемешивают.

4.2.1.3. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) помещают в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 15—20 см³ соляной кислоты и далее продолжают, как указано в пп. 4.2.1.1 и 4.2.1.2.

4.2.2. *Щелочное сплавление*

4.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 3 г смеси для сплавления, закрывают крышкой, сплавляют при 950—1050°С в течение 20 мин. Плав распределяют равномерно по стенкам вращением тигля. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250 см³ и выщелачивают плав в 50 см³ воды с добавлением 15 см³ соляной кислоты, извлекают тигель и обмывают его водой над стаканом. Нагревают раствор до кипения, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100, 200 или 500 см³ (см. табл. 4), доливают

водой до метки и перемешивают. В случае необходимости раствор фильтруют.

4.2.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) растворяют в 15 см³ соляной кислоты, окисляют азотной кислотой, выпаривают до сиропообразного состояния, добавляют 15 см³ соляной кислоты, 3 г смеси для сплавления, предварительно растворенной в 50 см³ воды, и далее продолжают по п. 4.2.2.1.

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

4.2.3.1. В зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают аликвоту раствора, полученного по пп. 4.2.1 или 4.2.2, в соответствии с табл. 4, 5 см³ раствора лантана, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 4

Наименование элемента	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см³	Аликвота, см³	Масса окиси элемента в фотометрируемом растворе, мг
Кальций	От 0,015 до 0,1	100	50	0,0375—0,25
	Св. 0,1 „ 0,7	100	25	0,125—0,875
	„ 0,7 „ 3,5	200	10	0,175—0,875
	„ 3,5 „ 7	200	5	0,437—0,875
	„ 7 „ 20	200(500)	2(5)	0,35 —1
Магний	От 0,015 до 0,05	100	50	0,0375—0,125
	Св. 0,05 „ 0,1	100	25	0,0625—0,125
	„ 0,1 „ 0,8	200	10	0,025 —0,2
	„ 0,8 „ 1,5	200	5	0,1 —0,188
	„ 1,5 „ 3,3	200(500)	2(5)	0,075 —0,165
	„ 3,3 „ 10	500	2	0,066 —0,2

Приготовленные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени для определения абсорбции магния и в пламени закись азота-ацетилен для определения кальция.

Абсорбцию магния измеряют при длине волны 285,2 нм и кальция при длине волны 422,7 нм.

Определение магния можно проводить в пламени закись азота-ацетилен, а кальция — в пламени воздух-ацетилен, но при этом чувствительность определения уменьшается в 2—3 раза.

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

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

По найденному значению абсорбции исследуемого раствора с учетом значения абсорбции раствора контрольного опыта находят массу окиси кальция и магния по градуировочному графику.

Растворы, полученные в соответствии с пп. 4.2.1 и 4.2.2, могут быть использованы для определения алюминия атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 23581.17—81.

4.2.4. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью по 100 см³ прибавляют 1, 2, 4, 6, 8 см³ стандартного раствора окиси магния (раствор Б), что соответствует 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 мг окиси магния, затем в эти же колбы прибавляют (при массовой доле окиси кальция до 0,05%) 0,5; 1,0; 1,5; 2; 3 см³ стандартного раствора окиси кальция (раствор Б), что соответствует 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 мг окиси кальция. При массовой доле окиси кальция более 0,05% к растворам, содержащим стандартный раствор окиси магния, прибавляют 2; 5; 10; 15; 20 см³ стандартного раствора окиси кальция (раствор Б), что соответствует 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1 мг окиси кальция. Затем к полученному раствору прибавляют 5 см³ раствора лантана, фоновый раствор (в зависимости от способа разложения пробы) и соляную кислоту, разбавленную 1 : 1, в количестве, отвечающем массовой доле железа и соляной кислоты в анализируемом растворе, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор контрольного опыта для градуировочного графика получают, как указано выше, без добавления стандартных растворов окиси кальция и окиси магния.

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

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые массы элементов для определения в пробах (см. табл. 4) и для построения градуировочных графиков (см. п. 4.2.4) необходимо считать рекомендуемыми.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю окиси кальция (окиси магния (X_5) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса окиси кальция (окиси магния), найденная по градуировочному графику, мг;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1;

m — масса навески, соответствующая аликвоте раствора, г.

4.3.2. Расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 1 и 2.

Изменение № 1 ГОСТ 23581.16—81 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения окиси кальция и окиси магния

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

с 01.05.87

Под наименованием проставить код: ОКСТУ 0709.

Пункт 2.1.1. Третий абзац исключить;

дополнить абзацем (после второго):

«Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

двадцать первый абзац. Исключить слова: «Чтобы сохранить раствор желатина в течение 1—2 мес, прибавляют 0,1 г хлорной ртути на каждые 100 см³ раствора»;

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

Пункт 2.2.1.1. Второй абзац после слов «на дно опрокинутого фарфорового тигля» дополнить словами: «или толстый слой асбеста»;

заменить слова: «При спекании легкоплавких материалов не следует поднимать температуру печи выше 780 °С» на «Спекание легкоплавких материалов и пиритных руд проводят при температуре 650—680 °С».

Пункт 2.2.3. Четвертый абзац. Заменить слово: «отбирают» на «собирают».

Пункты 3.1, 3.1.1.1, 3.1.2, 3.1.2.1—3.1.2.4 изложить в новой редакции: «3.1. Метод без отделения мешающих компонентов (при определении магния содержание марганца в испытуемом материале не должно превышать 1 %).

Метод основан на титровании трилоном Б кальция при pH ~13 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и магния при pH ~9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) в присутствии кислотного хром темно-синего или тимолфталексона. Влияние железа, алюминия, титана, частично марганца и других элементов устраняют добавлением триэтаноламина, связывающего их в прочные комплексы.

3.1.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

3.1.1.1. Для проведения анализа применяют:

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

тигель платиновый по ГОСТ 6563—75;

фотоэлектротитриметр;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

(Продолжение см. с. 40)

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 4 г измельченного безводного углекислого натрия с 1 г тетраборнокислого натрия. Смесь хранят в закрытой банке;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:5, 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 перегнанный, не содержащий карбонатов;

калия гидроокись по ГОСТ 24363—80 и раствор 200 г/дм³;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77 и раствор 200 г/дм³ (растворы гидроокисей калия и натрия хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой);

триэтаноламин и разбавленный 1:4;

промывную жидкость: 2 г гидроокиси калия или гидроокиси натрия и 5 см³ триэтаноламина растворяют в 1 дм³ воды;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм³;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10 %-ный раствор;

железо карбонильное (99,99 %);

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция:

раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг окиси кальция. Массовую концентрацию стандартного раствора при необходимости проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: отбирают 100 см³ стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,5 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96 %);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

(Продолжение см. с. 41)

стандартный раствор магния: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 1 мг окиси магния. Массовую концентрацию стандартного раствора, полученного из окиси магния, устанавливают гравиметрическим методом;

соль динатриевую этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы трилона Б с молярными концентрациями 0,00625, 0,0125 или 0,025 моль/дм³: 2,3; 4,6 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см³ растворяют при нагревании в 100 см³ воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см³ помещают навеску карбонильного железа массой 0,05 г, прибавляют стандартный раствор кальция А и стандартный раствор магния в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси кальция и окиси магния в пробе и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.1.2.

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

$$C = \frac{m_1}{V - V_1},$$

где m_1 — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая аликвоте стандартного раствора кальция или магния, используемой для установки массовой концентрации раствора трилона Б, г;

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

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

хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), индикатор, применяют в смеси с хлористым натрием в весовом соотношении 1:100 или раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³: 1 г индикатора растворяют в 100 см³ раствора триэтаноламина, разбавленного 1:4;

малахитовый зеленый, индикатор, 1 %-ный раствор;

тимолфталексон, индикатор, применяют в смеси с хлористым калием в весовом соотношении 1:100;

тимолфталеин, индикатор;

кальцеина динатриевую соль (флуорексон), индикатор;

смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в весовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

3.1.2. *Проведение анализа*

3.1.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают водой, приливают 5—10 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом, нагревают и кипятят в течение 1 мин, прибавляют 4—5 капель раствора фтористого аммония и продолжают нагревать до разложения навески. Затем добавляют 3—4 капли перекиси водорода и выпаривают раствор до начала кристаллизации солей.

3.1.2.2. В случае присутствия труднорастворимых соединений кальция разложение навески проводят сплавлением. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в платиновый тигель, в который предварительно внесено 2,5 г смеси для сплавления, перемешивают, закрывают тигель крышкой и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С в течение 3—5 мин с момента расплавления. После охлаждения тигель с крышкой помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 60 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:5, и нагревают при температуре 90 °С до полного растворения плава. Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают водой.

При наличии в пробе марганца (плав окрашен в зеленый цвет) во избежание порчи платинового тигля плав выщелачивают в 50—60 см³ воды, извлекают

(Продолжение см. с. 42)

тигель и обмывают его водой. К раствору добавляют 10 см³ соляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения.

Полученный раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор можно использовать для определения двуокиси кремния по ГОСТ 23581.15—81 (п. 4) и окиси алюминия по ГОСТ 23581.17—81 (п. 2).

3.1.2.3. После растворения солей (п. 3.1.2.1) в 10—15 см³ воды, раствор переводят в стакан или коническую колбу вместимостью 150—300 см³, разбавляют водой до 100 см³ или аликвоту 100 см³ (п. 3.1.2.2) помещают в такой же стакан или колбу. Прибавляют 10 см³ раствора триэтаноламина, разбавленного 1:4, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Добавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого, затем раствор гидроокиси калия или натрия до обесцвечивания окраски и в избыток 10 см³ и снова выдерживают 1—2 мин. Затем титруют кальций и магний визуально или с помощью фотоэлектротитриметра.

При фотоэлектрическом титровании стакан устанавливают в гнездо фотоэлектротитриметра и включают мешалку. К раствору добавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,00625, 0,0125 или 0,025 моль/дм³ (в зависимости от массовой доли окиси кальция), как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

При визуальном титровании к раствору прибавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего разбавляют водой до 130—150 см³ и титруют до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую или прибавляют 0,1 г смеси индикаторов и титруют до перехода окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. При титровании со смесью индикаторов для установления pH ~13 используют раствор гидроокиси калия.

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

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

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

Осадок на фильтре растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан или колбу, где проводилось определение кальция.

Промывают фильтр несколько раз теплой водой. Доводят объем раствора до 100—150 см³, прибавляют 4 см³ аммиака, помещают стакан с раствором в гнездо фотоэлектротитриметра и, добавляя при перемешивании 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, титруют раствором трилона Б, как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм. При визуальном титровании к раствору прибавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют до перехода розовой окраски в синюю или прибавляют 0,1 г индикатора тимолфталексона и титруют до перехода ярко-голубой окраски в розовато-серую.

3.1.2.4. Для определения окиси кальция и окиси магния можно использовать раствор после выделения двуокиси кремния гравиметрическим солянокислотным методом по ГОСТ 23581.15—81. Для этого фильтрат и промывные воды, полученные по ГОСТ 23581.15—81 (пп. 2.2.2 и 2.2.3), если необходимо, выпаривают в

(Продолжение см. с. 43)

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

Аликвоту раствора 25—50 см³ помещат в стакан, прибавляют 5 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Затем прибавляют 5 см³ соляной кислоты, выпаривают до начала кристаллизации солей и продолжают анализ, как указано в п. 3.1.2.2».

Пункт 3.2. Наименование и вводную часть изложить в новой редакции:

«3.2. Метод с отделением мешающих компонентов

Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH ~13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и магния в сумме с кальцием при pH 9—10 в присутствии индикатора эрихром черного Т после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроокисей и устранение влияния марганца, меди, цинка и свинца диэтилдитиокарбаматом натрия или на титровании магния при pH ~10 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего после отделения железа, алюминия, кальция и марганца аммиаком в присутствии щавелевокислого и надсернокислого аммония».

Пункт 3.2.1.1 изложить в новой редакции: «3.2.1.1. При проведении анализа применяют:

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

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75;

аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, раствор 50 г/дм³ и 20 г/дм³;

калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм³;

натрий углекислый по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм³;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, не содержащий карбонатов;

кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

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

смесь для спекания готовят по п. 2.1;

железо карбонильное (99,99 %);

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм³, готовят как описано в п. 2.1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:4, 1:50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 250 г/дм³ и 5 г/дм³;

натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71 и растворы 20 г/дм³ и 40 г/дм³;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм³;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10 %-ный раствор;

калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор 280 г/дм³;

хлоридно-аммиачный буферный раствор (pH ~10): 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см³ аммиака, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают;

триэтаноламин, разбавленный 1:4;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4539—76;

стандартные растворы кальция, аналогичные стандартным растворам в п. 3.1.1;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96 %);

окись магния по ГОСТ 4526—75;

стандартный раствор магния, аналогичный стандартному раствору п. 3.1.1;

соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′,N′-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы с молярной концентрацией 0,00625;

(Продолжение см. с. 44)

0,0125; 0,02; 0,025 моль/дм³ (2,3; 4,6; 7,4; 9,3 г/дм³) готовят в соответствии п. 3.1.1.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см³ помещают навеску карбонильного железа массой 0,5 г, прибавляют стандартный раствор кальция А и стандартный раствор магния в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окисей кальция и магния в пробе, и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.2.2.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (С) по окиси кальция или окиси магния в г/см³ вычисляют по п. 3.1.1;

хлороформ по ГОСТ 20015—74;

гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1 %-ный раствор в 70 %-ном этиловом спирте;

хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), применяют в смеси с хлористым натрием в соотношении 1:100 или раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³: 1 г индикатора растворяют в 100 см³ триэтаноламина, разбавленного 1:4;

кальцеина динатриевую соль (флуорексон), индикатор;

тимолфталеин, индикатор,

смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке;

эриохром черный Т, индикатор; применяют в смеси с хлористым натрием или хлористым калием в соотношении 1:100;

малахитовый зеленый, индикатор, 1 %-ный раствор;

бумага индикаторная Конго;

бумага индикаторная универсальная».

Пункт 3.2.2.3. Наименование. Заменить значение: «от 1 до 30 %» на «от 0,3 до 30 %».

Пункты 3.2.2.4, 3.2.2.6 изложить в новой редакции: «3.2.2.4. Для определения окиси кальция к одному из растворов, полученных по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3 добавляют воды до объема 50 см³, к раствору прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого, затем раствор гидроокиси калия до обесцвечивания окраски и в избыток 10—15 см³ (pH ~13). К раствору прибавляют 0,1 г смешанного индикатора и титруют раствором трилона Б (4,6 г/дм³), если сумма окиси кальция и окиси магния в пробе не превышает 10 %, или раствором трилона Б (7,4 г/дм³) до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор можно подсвечивать снизу.

3.2.2.6. Отделение мешающих элементов аммиаком в присутствии щавелевокислого и надсернокислого аммония (при массовой доле окиси магния от 0,3 до 30 %).

Навеску массой 0,25 г растворяют в 10—15 см³ соляной кислоты, как указано в п. 3.1.2.1, и выпаривают до начала кристаллизации солей. Соли растворяют в воде, переводят в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 50 см³ горячей воды и 15 см³ раствора щавелевокислого аммония (50 г/дм³). Затем прибавляют по каплям аммиак до розовой окраски бумаги Конго и в избыток еще 20 капель. Кипятят раствор 2 мин, к горячему раствору прибавляют 0,5 г надсернокислого аммония, 5 см³ аммиака и снова кипятят в течение 5—7 мин. Раствор охлаждают, переводят с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через 2 фильтра средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

К аликвоте полученного раствора 100 или 200 см³ прибавляют 10 см³ буферного раствора, 2,5 см³ аммиака, 0,1 г или 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют магний раствором трилона Б подходящей концентрации на фотоэлектротитриметре или визуально, как указано в п. 3.1.2.2.

При определении низких содержаний окиси магния раствор с осадком фильтруют через 2 фильтра средней плотности, промывают 3—4 раза раствором щаве-

(Продолжение см. с. 45)

левокислого аммония (20 г/дм³). К фильтрату прибавляют 10 см³ буферного раствора и продолжают определение, как указано выше»

Пункт 3.2.2.7 после слов «контрольного опыта» дополнить ссылкой: (п. 3.2.2.2 и п. 3.2.2.3).

Пункт 3.2.3.3. Исключить слова: «окиси кальция и».

Раздел 4. Вводная часть. Первый абзац после слов «на измерении» дополнить словом: «атомного»; исключить слова: «излучения ламп с полым катодом атомами».

Пункт 4.2.1. Первый абзац. Заменить нумерацию пункта: 4.2.1 на 4.1.1;

дополнить абзацем (после двенадцатого): «водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10%-ный раствор»;

пятнадцатый абзац. Заменить слова и значение: «50 см³ соляной кислоты» на «100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1», 20 см³ на 540 см³;

шестнадцатый абзац. Заменить слова и значение: «50 см³ соляной кислоты» на «100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1», 430 см³ на 600 см³;

девятнадцатый абзац после слов «стандартного раствора» дополнить словами: «при необходимости».

Пункт 4.2.1.2. Первый абзац. Заменить значение: 40 см³ на 20 см³.

Пункт 4.2.2.1. Заменить слова: «в 50 см³ воды с добавлением 15 см³ соляной кислоты» на «в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1»;

дополнить абзацем: «При наличии в пробе 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 добавляют 10 см³ соляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения для разрушения избытка перекиси водорода и продолжают как указано выше».

Пункт 4.2.3.1 после слов «раствора лантана» дополнить словами: «соответствующее количество фонового раствора (табл. 4)»; таблицу 4 изложить в новой редакции:

Таблица 4

Наименование элемента	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см³	Аликвота, см³	Масса окиси элемента в фотометрируемом растворе, мг	Объем фонового раствора, см³
Кальций	От 0,015 до 0,1	100	50	0,0375—0,25	—
	Св. 0,1 до 0,7	100	25	0,125—0,875	6
	» 0,7 » 3,5	200	10	0,175—0,875	11
	» 3,5 » 7	200	5	0,437—0,875	12
	» 7 » 20	200(500)	2(5)	0,35—1	12,5
Магний	От 0,015 до 0,05	100	50	0,0375—0,125	—
	Св. 0,05 до 0,1	100	25	0,0625—0,125	6
	» 0,1 » 0,8	200	10	0,025—0,2	11
	» 0,8 » 1,5	200	5	0,1—0,188	12
	» 1,5 » 3,3	200(500)	2(5)	0,075—0,165	12,5
	» 3,3 » 10	500	2	0,066—0,2	12,5

Пункт 4.2.4. Первый абзац после слов «раствор окиси магния» дополнить словами: «в количестве, указанном выше»;

и заменить слова: «фоновый раствор (в зависимости от способа разложения пробы), соляную кислоту, разбавленную 1:1, в количестве, отвечающем массовой доле железа и соляной кислоты в анализируемом растворе» на «12,5 см³ соответствующего фонового раствора».

(Продолжение см. с. 46)

Пункт 4.2 дополнить пунктом — 4.2.5: «4.2.5. Допускается проведение определения по методу сравнения. Для приготовления раствора сравнения в трехмерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартные растворы окиси кальция и окиси магния (Б) в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси кальция (окиси магния). Затем приливают по 5 см³ раствора лантана, по 12,5 см³ соответствующего фонового раствора, доводят водой до метки и перемешивают».

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

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

«4.3.1а. Массовую долю окиси кальция (окиси магния) (X_3) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1 \cdot 1000} \cdot K,$$

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

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

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

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

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

(ИУС № 2 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru