УДК 622.346.1:546.41—31.06 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения оксида кальция и оксида магния

Chromium ores and concentrates.
Methods for determination of calcium oxide and magnesium oxide

ГОСТ 15848.11—90
(ИСО 5975—88)

ОКСТУ 0741

Срок действия с 01.01.92
до 01.01.2002

Настоящий стандарт распространяется на хромовые руды и концентраты и устанавливает титриметрический комплексонометрический метод определения оксида кальция при массовой доле от 1 до 4,5 % и оксида магния от 3 до 35 % и атомно-абсорбционный метод определения оксида кальция при массовой доле от 0,1 до 4,5 % и оксида магния от 3 до 15 %.

Метод определения оксидов кальция и магния по международному стандарту ИСО 5975–88 указан в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 15848.0.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH 13 в присутствии индикатора флуорексона и титровании магния в сумме с кальцием при pH 9—10 в присутствии индикатора хромоген черного ЕТ-00.

Навеску пробы разлагают в азотной и хлорной кислотах с последующим доплавлением нерастворимого остатка.

Основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хромила. Железо, титан, алюминий и остаточный хром отделяют уротропином. Марганец, никель, кобальт, медь, цинк и другие металлы отделяют в уротропиновом фильтрате диэтилдитиокарбаматом натрия.

Издание официальное
gost.e-ecolog.ru

2.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1 : 1, 1 : 10, 1 : 100.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

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

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для сплавления: смешивают 100 г углекислого натрия с 50 г тетраборнокислого натрия и 1 г азотнокислого калия. Смесь растирают в агатовой (яшмовой) ступке.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363 (гидроксид калия), раствор с массовой концентрацией 280 г/дм³. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой крышкой.

Гексаметилентетрамин (уротропин), растворы с массовой концентрацией 250 и 5 г/дм³.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный по ГОСТ 10652, суспензия с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 1.

Калий хлористый по ГОСТ 4234 (хлорид калия).

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773 (хлорид аммония).

Буферный раствор: 68 г хлористого аммония растворяют в 400 см³ воды, фильтруют, приливают 570 см³ раствора аммиака, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Магний первичный по ГОСТ 804.

Стандартный раствор магния: 0,6031 г магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты (1 : 1) при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 0,001 г оксида магния.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 (ЭДТА, комплексон (III)), раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 400—500 см³, приливают 200—250 см³ воды и растворяют при нагревании до 50—60 °С. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мер-

ную колбу вместимостью 1000 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Массовую концентрацию раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ устанавливают по стандартному раствору магния. Аликвотную часть стандартного раствора магния 10—25 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250—500 см³, доливают водой до 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора, добавляют 0,1—0,15 г смеси индикатора хромоген черного ЕТ-00 с хлористым калием и медленно титруют (особенно в конце титрования) раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в синюю. При титровании рекомендуется иметь для сравнения оттитрованный раствор.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_{MgO}) по оксиду магния в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C_{MgO} = \frac{m}{V},$$

где m — масса оксида магния в аликвотной части стандартного раствора магния, взятая для титрования, г;

V — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³), израсходованный на титрование стандартного раствора магния с учетом значения контрольного опыта, см³.

Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³: точно отмеренный объем 250 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³ (C_{CaO}) по оксиду кальция в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C_{CaO} = C_{MgO} \cdot 1{,}3909 \cdot 0{,}5,$$

где C_{MgO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ по оксиду магния, г/см³;

1,3909 — коэффициент пересчета с оксида магния на оксид кальция;

0,5 — коэффициент, учитывающий разбавление раствора трилона Б (с молярной концентрацией от 0,025 до 0,0125 моль/дм³).

Малахитовый зеленый (индикатор), спиртовой раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Кальцеина динатриевая соль (флуорексон, индикатор), смесь с хлористым калием в массовом соотношении 1 : 100.

Хромоген черный ЕТ-00 (индикатор), смесь с хлористым кали
ем в массовом соотношении 1 : 100.

2.3. **Проведение анализа**

2.3.1. Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,25
помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, при
ливают 5 см³ азотной и 50 см³ хлорной кислот. Стакан накрывают
часовым стеклом, нагревают до начала выделения паров хлор
ной кислоты и еще 10—15 мин. Содержимое стакана охлаждают
обмывают его стенки и часовое стекло водой и вновь нагревают
до начала выделения паров хлорной кислоты и еще 10—15 мин
Эту операцию повторяют до возможно более полного разложени
навески. Основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хро
мила. Для этого отодвигают часовое стекло и осторожно, по ка
лям, приливают по стенкам стакана соляную кислоту до прекра
щения выделения бурых паров хлористого хромила; хром пр
этом восстанавливается до трехвалентного. Стакан накрывают
часовым стеклом и продолжают нагревание раствора до полног
окисления хрома. Операцию отгонки хлористого хромила повто
ряют до удаления основной массы хрома (раствор должен стат
почти бесцветным). Раствор охлаждают, приливают 100 см³ горя
чей воды и нагревают до растворения солей. Нерастворимый ос
таток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотнен
ный небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадо
промывают 8—10 раз горячей соляной кислотой (1 : 100) и 2—
раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в ста
кан вместимостью 400 см³ и сохраняют в качестве основного ра
створа. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озо
ляют и прокаливают при 800—900 °С. Тигель охлаждают, смачи
вают несколькими каплями воды, приливают 3—5 капель серно
кислоты (1 : 1), 5 см³ фтористоводородной кислоты, нагревают д
удаления паров серной кислоты и прокаливают при 800—900 °С
Тигель охлаждают и остаток сплавляют с 1—2 г смеси для сплав
ления при 1000—1100 °С. Плав выщелачивают в 30—40 см³ горя
чей соляной кислоты (1 : 10) и раствор присоединяют к основно
му раствору, приливают 10 см³ соляной кислоты и упаривают д
70—80 см³.

Раствор охлаждают, нейтрализуют аммиаком до появления не
большого осадка гидроксидов. Осторожно, по каплям, приливают
соляную кислоту до растворения осадка, 20—25 см³ раствора уро
тропина (250 г/дм³). Раствор с осадком выдерживают при 70—
80 °С в течение 15—20 мин.

Осадок фильтруют на фильтр средней плотности в мерную колбу
вместимостью 250 см³ и промывают 8—10 раз теплым раствором
уротропина (5 г/дм³). Фильтр с осадком отбрасывают. К охлаж
денному фильтрату приливают 10 см³ суспензии диэтилдитиокар
бамата натрия, доливают до метки водой, энергично перемешива

ют и оставляют на 2—3 ч. Раствор фильтруют через два плотных сухих фильтра в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.3.2. Для определения массовой доли оксида кальция в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают аликвотную часть раствора 100 см³, нагревают до кипения и кипятят 5—10 мин. Раствор охлаждают, приливают 3—4 капли раствора малахитового зеленого, небольшими порциями, при перемешивании, раствор гидроксида калия до обесцвечивания раствора и 12—15 см³ в избыток. Прибавляют 0,1—0,15 г смеси индикатора флуорексона с хлористым калием и титруют раствором трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³) до исчезновения зеленой флуоресценции и появления розовой окраски раствора.

2.3.3. Для титрования суммы оксидов кальция и магния в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают аликвотную часть раствора 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора, прибавляют 0,1—0,15 г смеси индикатора хромоген черного ЕТ-00 с хлористым калием и медленно титруют раствором трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³) до перехода окраски раствора из вишнево-красной в синюю. При титровании рекомендуется иметь для сравнения оттитрованный раствор.

2.4. **Обработка результатов**

2.4.1. Массовую долю оксида кальция (X_{CaO}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{CaO} = \frac{V_2 \cdot C_{CaO} \cdot 100}{m},$$

где V_2 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³), израсходованный на титрование кальция с учетом значения контрольного опыта, см³;

C_{CaO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³) по оксиду кальция, г/см³;

m — масса навески высушенной хромовой руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

2.4.2. Массовую долю оксида магния (X_{MgO}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{(V_3 - V_2 \cdot 0{,}5) \cdot C_{MgO} \cdot 100}{m},$$

где V_3 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³), израсходованный на титрование суммы кальция и магния с учетом значения контрольного опыта, см³;

V_2 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³), израсходованный на титрование кальция с учетом значения контрольного опыта, см³;

C_{MgO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³) по оксиду магния, г/см³

0,5 — коэффициент, учитывающий разбавление раствора трибона Б (с молярной концентрацией от 0,025 до 0,0125 моль/дм³);

m — масса навески высушенной хромовой руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

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

Таблица 1

Массовая доля оксида кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,10 до 0,20	0,04
Св. 0,20 » 0,50	0,06
» 0,50 » 1,0	0,08
» 1,0 » 2,0	0,14
» 2,0 » 4,5	0,22

Таблица 2

Массовая доля оксида магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 3 до 10	0,4
Св. 10 » 20	0,5
» 20 » 35	0,6

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Метод основан на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами кальция (при длине волны 422,7 нм) или магния (при длине волны 285,2 нм), образующимися при распылении анализируемого раствора в пламени закись азота-ацетилен или воздух-ацетилен. Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана (стронция).

3.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Тигли стеклоуглеродные или алундовые.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Закись азота (динитроксид).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрия перекись (пероксид натрия).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия) обезвоженный, как указано в п. 2.2.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для сплавления приведена в п. 2.2.

Стронций хлористый по ГОСТ 4140 (хлорид стронция), раствор с массовой концентрацией 304 г/дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,1 г стронция.

Окись лантана (оксид лантана (III), раствор с массовой концентрацией 117,2 г/дм^3: 117,2 г оксида лантана растворяют в 200 см^3 соляной кислоты, доливают до 1 дм^3 водой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,1 г лантана.

Фоновый раствор 1 (применяют при разложении навески пробы по варианту 1): 8,4 г смеси пероксида натрия и углекислого натрия в соотношении 2:1 сплавляют в стеклоуглеродном или алундовом тигле при 650—700 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см^3 и выщелачивают в 50—100 см^3 горячей воды. Приливают 120 см^3 соляной кислоты (1:1), вынимают тигель и обмывают его горячей водой. Раствор нагревают до кипения и кипятят 1—3 мин, охлаждают, доливают водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Фоновый раствор 2 (применяют при разложении навески пробы по варианту 2): 4 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 300—400 см^3, приливают 50—100 см^3 горячей воды, 60 см^3 соляной кислоты (1:1). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доливают водой до 1 дм^3 и перемешивают.

Фоновый раствор 3 (применяют при разложении навески пробы по варианту 3): 8 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 50—100 см³ воды и 80 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530 (карбонат кальция), ос.ч.

Стандартные растворы кальция.

Раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, предварительно высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям 40 см³ соляной кислоты (1:1) и нагревают до растворения реактива. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г оксида кальция.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00004 г оксида кальция.

Стандартные растворы магния.

Раствор А, готовят по п. 2.2. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г оксида магния.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00004 г оксида магния.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Вариант 1

В стеклоуглеродный или алундовый тигель помещают 1,4 г пероксида натрия, навеску хромовой руды или концентрата массой 0,2 г, перемешивают, насыпают сверху 0,7 г углекислого натрия и сплавляют при 650—700 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ и плав выщелачивают 50 см³ воды при нагревании. После прекращения бурной реакции приливают 25 см³ соляной кислоты (1:1), нагревают до растворения осадка гидроксидов, вынимают тигель и обмывают его горячей водой. Раствор нагревают до кипения и кипятят 1 - 3 мин, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³.

При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % к раствору приливают 7,5 см³ раствора лантана (стронция), доливают до метки и перемешивают.

При массовой доле оксида кальция более 0,25 % и при определении магния раствор в колбе вместимостью 250 см³ доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора (см. табл. 3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 3 см³ раствора лантана (стронция), 6 см³ соляной кислоты (1:1), доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор распыляют в пламя, указанное в табл. 3, атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию кальция при длине волны 422,7 нм и магния — 285,2 нм. Процесс измерения для каждого раствора проводят не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое абсорбции. При смене раствора систему распыления промывают водой до получения нулевого значения на шкале прибора.

Таблица 3

Массовая доля оксида кальция (магния), %	Аликвотная часть раствора, см³	Концентрация оксида кальция (магния) в конечном объеме, г/см³ 10^{-6}	Тип горючей смеси
Оксид кальция			
От 0,1 до 0,3	Без аликвотирования	0,8—2,4	Закись азота-ацетилен
Св. 0,25 » 1,25	25	0,5—2,5	То же
Св. 1,25 до 4,5	5	0,5—1,8	»
» 1,0 » 4,5	10	0,8—3,6	Воздух-ацетилен
Оксид магния			
От 3 до 7	5	0,8—2,4	То же
Св. 5 » 15	2	0,8—2,4	»

Примечание. Первоначальный объем раствора — 250 см³. Конечный объем раствора при массовой доле оксида кальция от 0,1 до 0,3 % — 100 см³.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора контрольного опыта находят массовую концентрацию оксида кальция (оксида магния) по градуировочному графику методом сравнения или методом ограничивающих растворов.

Примечание. Если в партии проб берутся различные аликвотные части анализируемых растворов, для контрольного опыта допускается брать максимальную аликвотную часть и аликвотные части растворов проб доливать до максимальной растворов контрольного опыта.

3.3.2. Вариант 2

Масса навески пробы 0,2 г. Разложение навески материала, отгонку хрома и доплавление нерастворимого остатка проводят, как указано в п. 3.3.1. Затем приливают 5 см³ соляной кислоты, 100 см³ воды, нагревают до растворения солей, фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, в мерную колбу вместимостью 250 см³. Остаток на фильтре промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:100), присоединяя промывную жидкость к фильтрату. Фильтрат сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, вы-

сушивают, озоляют и прокаливают при 800—900 °С. Содержимое тигля охлаждают, приливают 3—5 капель серной кислоты (1:1), 5 см³ фтористоводородной кислоты, нагревают до удаления серной кислоты и прокаливают при 800—900 °С. Тигель охлаждают и остаток сплавляют с 1 г смеси для сплавления при 1000—1100 °С. Тигель охлаждают, плав выщелачивают в 15 см³ соляной кислоты (1:1) при нагревании, раствор присоединяют к основному раствору в мерной колбе вместимостью 250 см³ и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Вариант 3

Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,2 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 1,5 г смеси для сплавления и насыпают сверху 0,5 г смеси. Тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 600 °С, постепенно увеличивают температуру нагрева до 1000—1100 °С и выдерживают при этой температуре 1 ч. Тигель с остывшим плавом помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 100 см³ горячей воды и оставляют до полного выщелачивания плава. Тигель извлекают из стакана, обмывают соляной кислотой (1:1), приливая в раствор 20 см³ соляной кислоты (1:1), и перемешивают до полного растворения осадка гидроксидов. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³. Анализ проводят, как указано в п. 3.3.

3.3.4. Для построения градуировочного графика при определении оксида кальция в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ раствора Б кальция, что соответствует массовым концентрациям оксида кальция 0; 0,0000004; 0,0000008; 0,0000016;0,0000024; 0,0000032 и 0,000004 г/см³. В колбы приливают по 3 см³ раствора лантана (стронция).

При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % раствор доливают до метки соответствующим фоновым раствором и перемешивают. При массовой доле оксида кальция более 0,25 % в колбы приливают по 6 см³ соляной кислоты (1:1), соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликвотной части анализируемого раствора, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор, не содержащий стандартного раствора кальция, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

Абсорбцию кальция измеряют, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям абсорбции растворов с учетом абсорбции раствора контрольного опыта и массовым концентрациям оксида кальция строят градуировочный график.

3.3.5. Для построения градуировочного графика при определении оксида магния в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 0; 2,5; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б магния, что соответствует массовым концентрациям оксида маг-

ния; 0; 0,000001; 0,0000012; 0,000002; 0,0000024; 0,0000028; 0,0000032 г/см³.

В колбы приливают по 3 см³ раствора лантана (стронция), 6 см³ соляной кислоты (1:1), соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликвотной части анализируемого раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор, не содержащий стандартного раствора магния, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

Абсорбцию магния измеряют, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям абсорбции растворов с учетом абсорбции раствора контрольного опыта и массовым концентрациям оксида магния строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, предполагаемые массовые концентрации оксидов кальция и магния в растворах проб и растворах для градуировочного графика следует считать рекомендуемыми.

3.3.6. При определении массовой доли оксида кальция (оксида магния) по методу сравнения в три мерные колбы вместимостью по 100 см³ приливают одинаковое количество стандартного раствора кальция (магния), соответствующее предполагаемой концентрации оксидов в измеряемом объеме раствора, и по 3 см³ раствора лантана (стронция). При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % доливают до метки соответствующим фоновым раствором и перемешивают. При массовой доле кальция более 0,25 % и при определении оксида магния в колбы приливают соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликвотной части анализируемого раствора, 6 см³ соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Растворы, не содержащие стандартного раствора кальция (магния), служат растворами контрольного опыта для раствора сравнения.

Абсорбцию кальция (магния) измеряют, как указано в п. 3.3.1.

3.3.7. При определении массовой доли оксида кальция (магния) по методу ограничивающих растворов абсорбцию анализируемого раствора сравнивают с абсорбцией двух стандартных растворов, приготовленных по п. 3.3.5.

Концентрация одного раствора должна быть приблизительно на 10—20 % выше, а второго на 10 -20 % ниже концентрации анализируемого раствора.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{CaO(MgO)}$) при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{C \cdot V \cdot 10^2}{m},$$

где C — массовая концентрация анализируемого раствора по оксиду кальция (оксиду магния), найденная по градуировочному графику в конечном объеме раствора, г/дм³;

V — конечный объем раствора, см³;

m — масса навески высушенной хромовой руды или концентрата в конечном объеме раствора, г.

3.4.2. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{CaO(MgO)}$) при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{C_1 \cdot V \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора сравнения по оксиду кальция (оксиду магния), г/см³;

A — абсорбция анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта;

A_1 — абсорбция раствора сравнения с учетом величины абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта.

3.4.3. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{CaO(MgO)}$) при использовании метода ограничивающих растворов вычисляют по формуле, указанной в п. 3.4.1.

Массовую концентрацию (C) вычисляют по формуле

$$C = C_2 + \frac{(C_3 - C_2) \cdot (A - A_2)}{A_3 - A_2},$$

где C_2 и C_3 — массовые концентрации стандартных растворов по оксиду кальция (оксиду магния) с более низкой и более высокой концентрациями, чем анализируемый раствор ($C_3 > C > C_2$), г/см³;

A — абсорбция анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта;

A_2 и A_3 — абсорбция стандартных растворов (соответственно C_2 и C_3) с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта.

Для интервала линейной зависимости абсорбции кальция (магния) от концентрации в растворе массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{CaO(MgO)}$) допускается вычислять по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где X_1 и X_2 — массовые доли оксида кальция (оксида магния), рассчитанные по растворам сравнения с более низкой и более высокой концентрациями, чем в анализируемом растворе, %.

X_1 и X_2 вычисляют по формуле, указанной в п. 3.4.2.

3.4.4. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать значения, указанного в табл. 1 и 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РУДЫ ХРОМОВЫЕ. Определение содержаний кальция и магния титриметрическим методом с ЕДТА (ИСО 5975—88)

1. **Назначение и область применения**

Настоящий международный стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА для определения содержаний кальция и магния в хромовых рудах.

Метод применим к продуктам с содержанием кальция более 0,1 % (m/m) и магния более 3,0 % (m/m).

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно со стандартом ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629).

2. **Ссылка**

ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629). Хромовые руды и концентраты. Методы химического анализа. Общие указания.

3 **Сущность метода**

Разложение навески пробы азотной и хлорной кислотами.

В случае труднораз лагаемых руд — отфильтровывание нерастворимого остатка, прокаливание, обработка фтористоводородной кислотой, сплавление с углекислым натрием и объединение раствора плава с основным раствором. Отделение основной массы хрома в виде хлористого хромила.

Отделение железа, титана, алюминия и марганца раствором аммиака в присутствии надсернокислого аммония.

Определение кальция в аликвоте основного раствора титрованием стандартным титрованным раствором ЭДТА (pH≈12,5), используя в качестве индикатора флуорексон.

Определение кальция и магния во второй аликвоте основного раствора путем титрования стандартным титрованным раствором ЭДТА (pH≈10), используя в качестве индикатора эриохром черный Т.

Расчет содержания магния по разности

4. **Реактивы**

4.1. Натрий углекислый, безводный

4.2. Калий хлористый.

4.3. Кислота азотная, $\rho=1,40$ г/см^3.

4.4. Кислота хлорная, $\rho=1,50$ г/см^3

4.5. Кислота хлористоводородная, $\rho=1,19$ г/см^3.

4.6. Кислота фтористоводородная, ρ=1,13 г/см³, 40 %.
4.7. Аммиак водный, ρ=0,91 г/см³.
4.8. Аммиак водный, разбавленный 1:100.
4.9. Спирт этиловый, ректификованный.
4.10. Кислота хлористоводородная, разбавленная 1:3.
4.11. Кислота хлористоводородная, разбавленная 1:100.
4.12. Кислота серная, разбавленная 1:1.
4.13. Аммоний надсернокислый, 20 % (*m/m*) раствор.
4.14. Натрия гидроксид, 20 % (*m/m*) раствор.

Раствор готовят перед употреблением с использованием дистиллированной воды, предварительно прокипяченной в течение 30 мин и охлажденной.

4.15. Магний сернокислый, раствор 0,025 моль/дм³: 3,0093 г магния, предварительно высушенного при (220±10) °С до постоянной массы, растворяют в воде, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.16. Магний хлористый, раствор 0,025 моль/дм³.

0,6077 г спектрально чистого магния помещают в стакан вместимостью 400 см³ и небольшими порциями осторожно приливают 60—70 см³ раствора хлористоводородной кислоты (п. 4.10). Когда хлористый магний растворится полностью, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.17. Калий двухромовокислый, 0,5 % (*m/m*) раствор.

4.18. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), титрованный раствор, *с* (ЭДТА) =0,025 моль/дм³.

4.18.1. Приготовление раствора

9,3 г ЭДТА помещают в стакан вместимостью 400 см³, добавляют 250—300 см³ воды и нагревают до 50—60 °С для растворения ЭДТА. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой склянке.

4.18.2. Установление титра раствора

20 см³ раствора сернокислого магния (п. 4.15) или хлористого магния (п. 4.16) помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора (п. 4.21), 2 см³ раствора двухромовокислого калия (п. 4.17) и 0,1—0,15 г смеси эриохрома черного Т с хлористым калием (п. 4.24). После добавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают.

Раствор медленно титруют с раствором ЭДТА (п. 4.18.1) до изменения цвета от красного до голубого. При титровании рекомендуется использовать титрованный раствор.

Одновременно проводят контрольный опыт.

4.18.13. Обработка результатов

Массовую концентрацию (C_{Mg}) раствора ЭДТА, выраженную в граммах магния на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$C_{Mg} = \frac{m_1 \cdot 20}{V_1 - V_2},$$

где m_1 — масса магния в 1 см³ раствора сернокислого магния (п. 4.15) или хлористого магния (п. 4.16), г;

V_1 — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование, см³;

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

Массовую концентрацию (C_{Ca}) раствора ЭДТА, выраженную в граммах кальция на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$C_{Ca} = C_{Mg} \cdot 1{,}6485,$$

где 1,6485 — коэффициент пересчета магния на кальций.

4.19. ЭДТА, титрованный раствор, *с* (ЭДТА) = 0,0125 моль/дм³.

250 см раствора ЭДТА (п. 4.18) переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.20. ЭДТА, титрованный раствор, *с* (ЭДТА) = 0,005 моль/см³.

100 см³ раствора ЭДТА (п. 4.18) переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.21 Буферный раствор.

68 г хлористого аммония растворяют в 400 см³ воды, приливают 570 см³ раствора аммиака (п.4.7), разбавляют водой до 1000 см³ и перемешивают.

4.22. Малахитовый зеленый индикатор 4—4'-(диметиламино)-α-фенилбензилиден-2,5-циклогексадиенилиден диметиламмония хлорид ($C_{23}H_{25}ClN_2$), цветовой индекс 42000, 0,2 % (*m*/*m*), спиртовый раствор.

4.23. Флуорексон, ([флуоресцеин-2', 7-диилбис (метиленнитрило) тетрауксусная кислота) ($C_{30}H_{26}N_2O_{13}$).

0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия (п. 4.2) и растирают в ступке.

4.24. Эриохром черный Т, индикатор, (натрий 3-гидрокси-4-[(1-гидрокси-2-нафтил)азо]-7-нитро-1-нафталенсульфонат) ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$), цветовой индекс 14645.

0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия (п. 4.2) и растирают в ступке.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1 Фотоэлектротитриметр.

6. Выполнение определения

6.1. Навеска проб

В стакан вместимостью 250 см³ помещают навеску хромовой руды массой 0,25 г.

6.2. Разложение навески

6.2.1. Навеску (п. 6.1) увлажняют водой, добавляют 5 см³ азотной кислоты (п. 4.3) и 50 см³ хлорной кислоты (п. 4.4), закрывают часовым стеклом и нагревают до появления паров хлорной кислоты.

Раствор выдерживают 10—15 мин при температуре дымления хлорной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло водой и нагревают вновь до появления паров хлорной кислоты, продолжая нагрев в течение последующих 10—15 мин.

Процедуру повторяют до полного разложения навески.

6.2.2. В случае трудно разложимой руды к содержимому стакана добавляют 5—10 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.5.), 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают осадок через неплотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы. Осадок промывают на фильтре 10—12 раз хлористоводородной кислотой (п. 4.11) и объединяют промывные воды с основным фильтратом. Фильтрат оставляют в качестве основного раствора.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 800—900 °С.

Тигель с остатком охлаждают.

Остаток увлажняют несколькими каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты (п. 4.12), 2—3 см³ раствора фтористоводородной кислоты (п. 4.6), нагревают до полного удаления серной кислоты и прокаливают при 700 –800 °С.

Содержимое тигля охлаждают.

Остаток сплавляют с 1—2 г углекислого натрия (п. 4.1) при 1000—1100 °С. Плав выщелачивают при нагревании 20—30 см³ раствора хлористоводородной кислоты (п. 4.11) и объединяют раствор с основным раствором.

6.3. Приготовление анализируемого раствора

В обоих случаях (пп 6.2.1 и 6.2.2) раствор выпаривают до появления паров хлористоводородной кислоты.

Удаляют часовое стекло и осторожно, по каплям, по стенкам стакана добавляют хлористоводородную кислоту (п. 4.5) до прекращения выделения коричневых паров хлористого хромила, при этом хром переходит в трехвалентную форму. Стакан закрывают часовым стеклом и продолжают нагревание до полного окисления хрома.

Отгонку хлористого хромила повторяют до удаления основной массы хрома (до получения почти бесцветного раствора).

Добавляют 5—7 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.5), 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Содержимому стакана дают охладиться. Обмывают стенки стакана и часовое стекло водой.

Разбавляют раствор теплой водой до 80—100 см³, добавляют 5 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 4.13) и раствора аммиака (п 4.7) до сохранения аммиачного запаха, затем добавляют 2—3 см³ в избыток. Нагревают раствор с осадком до разложения надсернокислого аммония. В случае исчезновения аммиачного запаха добавляют раствор аммиака (п 4.7) до восстановления аммиачного запаха. После осаждения осадка фильтруют его через фильтр средней плотности, после чего промывают горячим раствором аммиака (п. 4,8) 5—6 раз. Фильтрат с промывными водами сохраняют в качестве основного раствора. Осадок растворяют на фильтре 40—50 см³ нагретой хлористоводородной кислоты (п. 4.10), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось осаждение, фильтр промывают 10—12 раз нагретой хлористоводородной кислоты (п 4.11). Добавляют 5 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 4.13) и раствора аммиака (п. 4,7) до выделения устойчивого запаха аммиака. Добавляют еще 2—3 см³ в избыток. Нагревают раствор с осадком до кипения и кипятят до разложения надсернокислого аммония. В случае исчезновения аммиачного запаха аммиака добавляют раствор аммиака (п. 4.7) до появления его устойчивого запаха.

После осаждения осадка отфильтровывают его на бумажный фильтр средней плотности. Промывают стакан и осадок 5—6 раз нагретым раствором аммиака (п 4.8), полученный таким образом раствор добавляют к основному раствору.

Объединенный раствор выпаривают до 100—150 см³, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

6.4. Определение содержания кальция

100 см³ анализируемого раствора переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 3—4 капли спиртового раствора малахитового зеленого (п. 4.22) и при энергичном перемешивании небольшими порциями добавляют раствор гидроксида натрия (п. 4.14) до обесцвечивания раствора и затем еще 8—10 см³ в избыток. Разбавляют раствор водой до 200—250 см³, добавляют 0,1—0,15 г смеси флуоресцеина и хлористого калия (п. 4.23) и титруют раствором с ЭДТА (п. 4.20) визуально или с использованием фотоэлектротитриметра (п 5.1) при содержании кальция от 0,1 до 1,0 % (*m*/*m*), раствором ЭДТА (п. 4.19) при содержании кальция свыше 1,0 % (*m*/*m*), пока флуоресцирующий зеленый цвет раствора не изменится до оранжево-красного.

6.5. Определение суммарного содержания кальция и магния

Переводят 100 см³ анализируемого раствора (п 6.3) в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 30 см³ буферного раствора (п. 4.21), 2 см³ раствора двухромовокислого кальция (п. 4.17), 100—150 см³ воды и 0,1—

—0,15 г смеси эриохрома черного Т с хлористым калием (п. 4.24). Раствор перемешивают и титруют ЭДТА (п. 4.18) до изменения цвета от красного до голубого. Для того чтобы правильно получить конечную точку, во время титрования рекомендуется сравнивать изменение цвета с наблюдавшимся в ранее титрованной пробе.

7. Обработка результатов

7.1. Расчет содержания кальция

Массовую долю кальция (X_{Ca}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Ca} = \frac{(V_3 - V_4) \cdot f \cdot C_{Ca} \cdot 100}{m_2} \cdot K,$$

где V_3 — объем стандартного титрованного раствора ЭДТА (п. 4.19 или 4.20), израсходованный на определение содержания кальция (п. 6.4), см³;

V_4 — объем титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19; 4.20), израсходованный на титрование соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

f — коэффициент пересчета концентрации 0,005 или 0,0125 моль/см³ раствора ЭДТА на концентрацию 0,025 моль/дм³; равен 0,2 в случае раствора ЭДТА концентрации 0,005 моль/дм³ и 0,5 — в случае раствора концентраций 0,0125 моль/дм³;

C_{Ca} — концентрация стандартного титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19; 4.20), выраженная в граммах кальция на 1 см³ и рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

m_2 — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора (п. 6.3), взятой для определения содержания кальция (п. 6.4);

K — коэффициент пересчета содержания кальция на содержание его в сухом материале.

7.2. Расчет содержания магния

Массовую долю магния (X_{Mg}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Mg} = \frac{[(V_5 - V_6) - (V_3 - V_4)] C_{Mg} \cdot f \cdot 100}{m_2} \cdot K,$$

где V_5 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), использованный для определения суммарного содержания кальция и магния, см³;

V_6 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), использованный для титрования соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

V_3 — объем титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19, 4.20), израсходованный на определение содержания кальция (п. 6.4), см³;

V_4 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.19 или 4.20), использованный для титрования соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

f — коэффициент пересчета концентрации 0,005 или 0,0125 моль/дм³ раствора ЭДТА на концентрацию 0,025 моль/дм³; равен 0,2 в случае раствора ЭДТА концентрации 0,005 моль/дм³ и 0,5 — в случае раствора концентрации 0,0125 моль/дм³;

C_{Mg} — концентрация титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), выраженная в граммах магния на 1 см³ и рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

m_2 — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора (п. 6.3), взятая для определения суммарного содержания кальция (магния) (п. 6.5);

K — коэффициент пересчета содержания магния на его содержание в сухом материале.

7.3. Допускаемые расхождения результатов параллельных испытаний

7.3.1. *Определение массовой доли кальция*

Таблица 4

Массовая доля содержания кальция, %, (*m*/*m*)	Допускаемые расхождение, % (*m*/*m*)
От 0,1 до 0,2	0,03
Св. 0,2 » 0,4	0,04
» 0,4 » 0,8	0,06
» 0,8 » 1,6	0,10
» 1,6 » 3,2	0,16

7.3.2. *Определение массовой доли магния*

Таблица 5

Содержание магния, % (*m*/*m*)	Допускаемое расхождение, % (*m*/*m*)
От 3 до 6	0,25
Св. 6 » 12	0,30
» 12 »	0,35

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН Министерством металлургии СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

Н. И. Стенина (руководитель темы), **Н. В. Пенкина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3673**
Приложение «Руды хромовые. Определения кальция и магния титриметрическим методом с ЕДТА» настоящего стандарта подготовлено на основе международного стандарта ИСО 5975—88

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 15848.11—85**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	2.2; 3.2
ГОСТ 804—72	2.2; 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3760—79	2.2
ГОСТ 3773—72	2.2
ГОСТ 4140—74	3.2
ГОСТ 4199—76	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 4217—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4234—77	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4530—76	3.2
ГОСТ 5457—75	3.2
ГОСТ 6563—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2
ГОСТ 10652—73	2.2
ГОСТ 11125—84	2.2, 3.2
ГОСТ 14261—77	2.2, 3.2
ГОСТ 14262—78	2.2
ГОСТ 15848.0—90	1; приложение
ГОСТ 24363—80	2.2

gost.e-ecolog.ru