УДК 622.343-15:543.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Метод определения окисей кальция и магния

Copper concentrates.
Method for determination of calcium oxide and magnesium oxide

ГОСТ 15934.7—80*

Взамен ГОСТ 15934.7—70

ОКСТУ 1733

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 апреля 1980 г. № 1981 срок введения установлен

с 01.07.81

Проверен в 1985г. Постановлением Госстандарта № 1073 от 15.04.85 срок действия продлен

до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает титриметрические методы определения массовой доли окисей кальция и магния от 0,3 до 16%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по СТ СЭВ 314—76.

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0—81 и ГОСТ 26100—84.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Метод основан на титровании раствором трилона Б суммы ионов кальция и магния в хлоридно-аммиачном растворе в присутствии индикатора метилтимолового синего и титровании ионов кальция в щелочном растворе в присутствии индикаторной смеси флюрексона с тимолфталеином. Массовая доля магния устанавли-

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

** Переиздание (апрель 1985 г.) с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. Пост. № 1068 от 15.04.85 (ИУС 7—85)*

gost.e-ecolog.ru

вается по разности. Мешающие определению элементы отделяют уротропином и диэтилдитиокарбаматом натрия и маскируют цианистым калием.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2.1. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор 100 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Калия гидроокись.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77.

Калий цианистый технический по ГОСТ 8465—79, раствор 200 г/л.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Медь марки не ниже М0 по ГОСТ 859—78.

Метилтимоловый синий, индикатор: смешивают с азотнокислым калием в соотношении 1:200.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Тимолфталеин, индикатор.

Флюрексон, индикатор.

Смесь индикаторов: 0,2 г флюрексона и 0,12 г тимолфталеина смешивают и растирают в ступке с 20 г азотнокислого калия.

Триэтаноламин, разбавленный 1:3.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,025 М раствор: 9,310 г трилона Б растворяют в воде, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой, перемешивают и отфильтровывают.

Уротропин технический по ГОСТ 1381—73, раствор 300 г/дм³.

Буферный раствор: 54 г хлористого аммония растворяют в 100—150 см³ воды, приливают 350 см³ аммиака, доливают водой до 1000 см³ и перемешивают.

Мурексид, индикатор: мурексид смешивают с азотнокислым калием в соотношении 1:100.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Для определения окисей кальция и магния используют полученные по ГОСТ 15934.4—80 фильтрат после выделения кремниевой кислоты и остаток в платиновом тигле после обработки фтористоводородной кислотой.

Остаток в платиновом тигле сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия при температуре 600—700 °С до получения подвижного пла-

ва, тигель с содержимым охлаждают, плав выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой, и присоединяют к фильтрату, указанному выше.

К объединенному фильтрату прибавляют по каплям раствор гидроокиси калия до появления осадка гидроокисей. Осадок гидроокисей растворяют в нескольких каплях раствора соляной кислоты 1:1, затем нагревают до температуры 60—70 °С и прибавляют 15—20 см³ раствора уротропина. Раствор с осадком оставляют на 15—20 мин на горячей водяной бане, а затем в эту же колбу при перемешивании прибавляют 20—40 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия и оставляют на водяной бане еще на 20—30 мин. После этого проверяют полноту осаждения, добавляя несколько капель раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Если при этом в растворе происходит образование осадка, прибавляют еще 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия.

Содержимое колбы охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухой стакан. Массовую долю кальция и магния определяют в разных аликвотных частях раствора.

2.2.2. Для определения массовой доли окиси кальция аликвотную часть раствора, содержащую 2—20 мг кальция, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³. Разбавляют водой до объема 100 см³, прибавляют 5 см³ раствора триэтаноламина, 20 см³ раствора гидроокиси калия, 1 см³ раствора цианистого калия и 1—2 см³ перекиси водорода. Раствор перемешивают, прибавляют смесь индикаторов и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из желто-зеленой в красную.

2.2.3. Для определения суммы окисей кальция и магния аликвотную часть раствора в том же объеме, что и при титровании кальция, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до объема 100 см³, приливают 5 см³ раствора триэтаноламина, 20 см³ буферного раствора, перемешивают и добавляют 1—1,5 см³ раствора цианистого калия. К раствору прибавляют индикатор метилтимоловый синий, перемешивают и титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из синей в бледно-серый цвет.

2.2.4. Для установки титра 0,025 моль/дм³ раствора трилона Б помещают 0,05 г меди в стакан вместимостью 250 см³, приливают 5—6 см³ раствора азотной кислоты 1:1 и нагревают до растворения навески. Выпаривают раствор до влажных солей, приливают 40—50 см³ воды и нагревают до растворения солей. Охлаждают, разбавляют водой до объема 100—150 см³, приливают по каплям раствор аммиака до растворения осадка гидроокиси меди, добавляют индикатор мурексид и титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора из желто-зеленой в фиолетово-синюю.

Титр раствора трилона Б, выраженный в граммах окиси кальция или окиси магния, определяют по формуле

$$T = \frac{m \cdot K}{V},$$

где T — титр раствора трилона Б, г/см³;

m — масса навески меди, г;

K — коэффициент пересчета с меди, равный 0,8828 или 0,6348 соответственно на окись кальция или окись магния;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование меди, см³.

2.3. Обработка результатов

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

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

где T — титр раствора трилона Б по окиси кальция;

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

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г.

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

$$X_1 = \frac{(V_3 - V_1)V \cdot 100}{m \cdot V_2},$$

где V_3 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы кальция и магния, см³;

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

V — вместимость мерной колбы, см³;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.3. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, приведенных в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Массовая доля окиси кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Св. 0,3 до 0,5 включ.	0,06
» 0,5 » 1 »	0,1
» 1 » 2 »	0,15
» 2 » 4 »	0,2
» 4 » 8 »	0,25
» 8 » 16 »	0,3

Таблица 2

Массовая доля окиси магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Св. 0,3 до 0,5 включ.	0,05
» 0,5 » 1 »	0,15
» 1 » 2 »	0,20
» 2 » 4 »	0,25
» 4 » 8 »	0,30
» 8 » 16 »	0,35

2.3.4. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—81 не реже одного раза в полгода.

2.2.—2.3.4 **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСЕЙ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

Метод основан на совместном выделении ионов кальция в виде оксалата и ионов магния в виде фосфата. При обработке совместного осадка 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты растворяется только фосфорнокислый магний-аммоний. Избыток соляной кислоты следует оттитровать 0,1 моль/дм³ раствором гидроокиси натрия. Затем нерастворившийся осадок оксалата кальция обрабатывают серной кислотой и освободившуюся при этом щавелевую кислоту титруют раствором марганцевокислого калия.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.1. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, растворы 1:1 и 0,1 моль/дм³.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, раствор 8 моль/дм³.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, раствор 100 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:1.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772—74, раствор 200 г/дм³.

Марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ 435—77.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 0,1 моль/дм³.

Калий марганцевокислый по ГОСТ 20490—75, растворы 0,25 и 0,5 моль/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Метиловый оранжевый по ГОСТ 10816—64, раствор 1 г/дм³.

Промывная жидкость: к 500 см³ воды прибавляют 5 г хлористого аммония и 5 см³ аммиака.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199—76.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Крахмал по ГОСТ 10163—76, раствор 10 г/дм³.

Тиосульфат натрия по СТ СЭВ 223—75, растворы 0,25 и 0,5 моль/дм³: навеску тиосульфата натрия массой 62 и 124 г соответственно помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 100—120 см³ прокипяченной и охлажденной воды, добавляют 0,03—0,05 г углекислого натрия и перемешивают до растворения навески. Разбавляют водой до метки и снова перемешивают. Через 6—7 сут определяют титр раствора.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

3.2. Проведение анализа

3.1; 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.2.1. Для определения окисей кальция и магния допускается использовать фильтрат, полученный после выделения кремниевой кислоты по ГОСТ 15934.4—80 и остаток в платиновом тигле после обработки фтористоводородной кислотой.

Остаток в платиновом тигле сплавляют с 0,5—1 г пиросульфата калия при температуре 600—700 °С до получения подвижного сплава, тигель с содержимым охлаждают, плав выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой, и присоединяют к фильтрату, полученному после выделения кремниевой кислоты.

Фильтрат упаривают до объема 70—80 см³, приливают 1—2 см³ перекиси водорода, добавляют 5—6 г хлористого аммония и осаждают гидроокиси раствором аммиака 1:1, прибавляя его до слабого запаха. Раствор с осадком оставляют на теплом месте плиты до коагуляции осадка на 10—15 мин. Затем фильтруют через фильтр средней плотности и промывают его 5—6 раз горячей промывной жидкостью. Смывают осадок струей воды с фильтра в стакан, где проводили осаждение, растворяют осадок в 20—25 см³ горячего раствора соляной кислоты (1:1) и повторяют осаждение гидроокисей в присутствии перекиси водорода и хлористого аммония.

Аммиачный фильтрат упаривают до объема 100—150 см³, добавляют 1—2 капли метилоранжа и нейтрализуют раствором соляной кислоты 1:1 до кислой реакции и добавляют еще 2,5 см³. Нагревают раствор почти до кипения и приливают 10 см³ раствора щавелевой кислоты. Если образовался осадок, прибавляют раствор соляной кислоты (1:1) до его растворения. К полученному раствору добавляют 5 см³ раствора фосфорнокислого аммония и перемешивают. Нагревают раствор и осторожно по каплям приливают раствор аммиака (1:1) при постоянном перемешивании до первого помутнения раствора. Затем продолжают прибавление аммиака еще медленнее при постоянном перемешивании стеклянной палочкой до тех пор, пока осадок не перестанет увеличиваться и не появится запах аммиака. Быстро в один прием приливают 25 см³ аммиака, перемешивают и оставляют на ночь.

Отфильтровывают осадок через плотный фильтр и промывают его 8—10 раз промывной жидкостью. Обмывают стенки стакана водой и переносят раствор на фильтр в один прием. Затем фильтр с осадком поднимают из конуса воронки на стенку воронки и оставляют на 2—2,5 ч при комнатной температуре, защищая от пыли и от кислотных паров.

После этого фильтр с осадком переносят в стакан, где проводили осаждение, разворачивают его палочкой не разрывая и приливают из бюретки 20—50 см³ 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты. Нагревают до температуры 45—50 °С, затем охлаждают и

прибавляют 1—2 капли метилоранжа. Если раствор окрашивается в желтый цвет, добавляют еще 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты до розовой окраски раствора. Избыток соляной кислоты титруют 0,1 моль/дм³ раствором гидроокиси натрия до перехода окраски раствора в желтый цвет.

К оттитрованной пробе сейчас же приливают 25 см³ раствора 8 моль/дм³ серной кислоты, быстро нагревают до температуры 70—80 °С и прибавляют 0,03—0,05 г сернокислого марганца, затем титруют 0,25 или 0,5 моль/дм³ раствором марганцевокислого калия до появления розовой окраски раствора.

3.2.2. *Установка титра раствора соляной кислоты*

Три навески тетраборнокислого натрия массой по 0,5 г помещают в конические колбы вместимостью 250 см³, приливают по 60—80 см³ теплой воды и растворяют при перемешивании. Добавляют 1—2 капли метилового красного и титруют раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³ до перехода желтой окраски раствора в оранжевую.

Коэффициент поправки к титру и титр раствора вычисляют по формулам:

$$K = \frac{m}{V \cdot 0{,}01907}; \qquad T_{HCl/MgO} = K \cdot M_{HCl} \cdot 0{,}02016,$$

где K — коэффициент поправки к титру раствора;

$T_{HCl/MgO}$ — титр раствора соляной кислоты в граммах окиси магния на 1 см³ раствора кислоты;

V — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³;

M_{HCl} — молярная концентрация соляной кислоты, моль/дм³;

0,01907 — масса тетраборнокислого натрия, соответствующая 1 см³ точно 0,1 моль/дм³ раствора соляной кислоты, г;

0,02016 — молярная масса эквивалента;

m — масса навески тетраборнокислого натрия, г.

3.2.3. *Установка титра растворов калия марганцевокислого*

В три конические колбы вместимостью по 500 см³ помещают по 2—3 г йодистого калия, растворяют в возможно малом количестве воды, приливают 100 см³ раствора соляной кислоты 1:5, затем добавляют из бюретки 20—25 см³ раствора калия марганцевокислого, разбавляют водой до 200 см³ и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия концентрации 0,25 или 0,5 моль/дм³ до соломенно-желтого окрашивания раствора. После этого приливают 1—2 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Коэффициент поправки к титру и титр раствора калия марганцевокислого рассчитывают по формулам:

$$K = \frac{V \cdot K_1}{V_1}; \qquad T_{KMnO_4/CaO} = \frac{M_{KMnO_4} \cdot 0{,}02804}{5} \cdot K = M_{KMnO_4} \cdot 0{,}0056 \cdot K,$$

где K — коэффициент поправки к титру раствора;

$T_{KMnO_4/CaO}$ — титр раствора калия марганцевокислого в граммах окиси кальция на 1 см³ раствора, г/см³;

V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³;

V_1 — объем раствора калия марганцевокислого, взятый для титрования, см³;

K_1 — коэффициент поправки к молярной концентрации раствора тиосульфата натрия;

0,02804 — молярная масса эквивалента.

3.2.1—3.2.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

3.3. *Обработка результатов*

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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

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

где V — объем раствора калия марганцевокислого, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

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

T — титр 0,25 или 0,5 моль/дм³ растворов калия марганцевокислого по окиси кальция, г/см³;

m — масса навески концентрата, г.

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

$$X_1 = \frac{[(V_1 - V_2 \cdot K) - V] \cdot T \cdot 100}{m},$$

где T — титр раствора соляной кислоты по окиси магния, г/см³;

K — коэффициент соотношения растворов соляной кислоты и гидроокиси натрия;

V — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование контрольного опыта, см³;

V_1 — объем раствора соляной кислоты, взятый в избытке для растворения осадка, см³;

V_2 — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование избытка кислоты, см³;

m — масса навески концентрата, г.

3.3.3. Абсолютные допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, приведенных в табл. 1 и 2.

3.3.4. Контроль правильности результатов анализа — по п. 2.3.3.

3.3.5. При разногласиях в оценке массовой доли окисей кальция и магния применяют титриметрический метод с предварительным совместным выделением кальция и магния, описанный в разд. 3.

3.3.1—3.3.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

3.4. **Исключен, Изм. № 1).**

Разд. 4. **Исключен, Изм. № 1).**

gost.e-ecolog.ru