24937-8

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ И ОКИСИ МАГНИЯ

ГОСТ 24937–81
(СТ СЭВ 1207–78)

Издание официальное

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА
ВНИИСОТ

Цена 5 коп.

gost.e-ecolog.ru

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

РАЗРАБОТАН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Л. В. Камаева, Н. А. Зобнина

ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

Член Коллегии А. А. Кугушин

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 2 сентября 1981 г. № 4133

УДК 622.341.2:543.06:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения окиси кальция и окиси магния

Manganese ores, concentrates and aglomerates. Method for the determination of calcium oxide and magnesium oxide

ГОСТ 24937—81 (СТ СЭВ 1207—78)

ОКП 07 3000

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 2 сентября 1981 г. № 4133 срок действия установлен без ограничения

с 01.01 1982 г.

~~до 01.01 1987 г.~~

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает комплексонометрический метод определения окиси кальция и окиси магния при массовой доле окиси кальция от 0,5 до 20 % и окиси магния от 0,5 до 7% и атомно-абсорбционный метод при массовой доле окиси кальция от 0,01 до 20 % и окиси магния от 0,01 до 7 %.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 1207—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0—77.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на визуальном способе титрования 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 раствором трилона Б кальция при pH ~ 13 и магния при pH ~ 9—10 (после отделения его от кальция 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,

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1981

меди, цинка, свинца устраняют экстракцией диэтилдитиокарбаматов указанных элементов хлороформом или осаждением их диэтилдитиокарбаматом натрия или периодатом калия. При массовой доле окиси бария более 1% его отделяют в виде сульфата бария из слабосолянокислого раствора.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

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

фотоэлектротитриметр;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

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

магния окись по ГОСТ 4526—75;

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

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 10 г/дм^3;

калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76;

натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71 и раствор 100 г/дм^3;

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

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1 и 1:50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, х. ч. или ос. ч. и разбавленный 1:20;

калия гидроокись (кали едкое), растворы 200 г/дм^3 и 2 г/дм^3;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм^3 и 2 г/дм^3;

уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 200 г/дм^3, 100 г/дм^3 и 5 г/дм^3;

хлоридно-аммиачный буферный раствор (pH ~ 10): 54 г хлористого аммония растворяют в 350 дм^3 аммиака, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки водой и перемешивают;

калий йоднокислый (периодат калия), раствор 5 г/дм^3;

калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, раствор 10 г/дм^3;

аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, растворы 40 г/дм^3 и 1 г/дм^3;

аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772—74, раствор 100 г/дм^3;

триэтаноламин, раствор 200 г/дм^3;

соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′, тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы с молярными концентрациями 0,02 моль/дм³ или 0,01 моль/дм³: 7,4 г или 3,7 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 250 см³ отбирают аликвоты стандартных растворов кальция и магния, содержащие 4—5 мг указанных элементов, и титруют раствором трилона Б в соответствии с выбранным способом титрования (по пп. 2.2.5 или 2.2.6).

Массовую концентрацию (C) раствора трилона Б по окиси кальция или окиси магния в г/см³ вычисляют по формуле

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

где m — масса окиси кальция или окиси магния в аликвоте стандартного раствора, г;

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

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

стандартный раствор кальция: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при температуре (105±5)°С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ добавляют 100 см³ воды, затем 20 см³ 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, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 1 мг окиси кальция.

Концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом. Для этого аликвоту раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, прибавляют 1—2 капли раствора индикатора метилового красного и аммиак до желтой окраски раствора, а затем соляной кислоты до изменения цвета раствора и в избыток 2—3 см³. Раствор нагревают до кипения и осторожно приливают 20 см³ горячего раствора щавелевокислого аммония (40 г/дм³) и аммиак до изменения окраски индикатора, кипятят 1—2 мин и оставляют на 12 ч. Осадок оксалата кальция отфильтровывают на плотный фильтр, промывают стакан и фильтр 8—10 раз холодным раствором щавелевокислого аммония (1 г/дм³). Фильтр с осадком помещают в прокаленный и взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают при 1000—1100°С в течение 2 ч, охлаждают и взвешивают.

Массовую концентрацию (C) стандартного раствора в г/см³ вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1000}{50},$$

где m — масса окиси кальция, г;

стандартный раствор магния: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния предварительно прокаленной при 600—900°С, растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 1 мг окиси магния. Концентрацию стандартного раствора, полученного из окиси магния, устанавливают гравиметрическим методом. Для этого аликвоту раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и 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 избыток по 10 см³ на каждые 100 см³ раствора. 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, для удаления избытка фосфат-иона. Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель, помещают в муфельную печь, высушивают, осторожно озоляют, постепенно повышают температуру до 1000—1050 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Тигель охлаждают и взвешивают. Прокаливание повторяют по 20 мин до постоянной массы.

Массовую концентрацию (С) стандартного раствора в г/см³ вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 0{,}3621 \cdot 1000}{50},$$

где m — масса осадка пирофосфата магния, г;

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

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72, 70%-ный раствор;

хлороформ по ГОСТ 20015—74;

малахитовый зеленый, индикатор (тетраметил-ди-п-аминотрифенилкарбинол), раствор с массовой концентрацией 0,1 г/дм³;

флуоресцеин, 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;

кислотный хром темно-синий, индикатор, раствор с массовой концентрацией 0,05 г/дм³; 0,5 г индикатора растворяют в воде в присутствии 2 г хлористого аммония и 10 см³ аммиака, доводят объем раствора до 100 см³ водой;

метиловый красный по ГОСТ 5853—51, индикатор, водный раствор 1 г/дм³;

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

гексаметоксикрасный, индикатор, раствор 1 г/дм³ в 70%-ном этиловом спирте;

бумагу универсальную индикаторную.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1 г при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,5 до 7% или 0,5 г при массовой доле свыше 7% помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, добавляют 10—15 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения. К раствору добавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора. Раствор выпаривают досуха, затем добавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха, после чего выдерживают сухой остаток при температуре 120—130 °С в течение 40—60 мин.

После охлаждения добавляют 10—15 см³ соляной кислоты, умеренно нагревают в течение 3—5 мин до растворения осадка, затем добавляют 30—40 см³ горячей воды, кипятят и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой.

Фильтр с осадком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 500—600 °С. После охлаждения остаток в тигле смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при температуре 400—500 °С.

Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия при температуре 950—1000 °С в течение 4—5 мин с момента расплавления. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, добавляют 50—60 см³ горячей воды и нагревают до полного разложения плава. Тигель извлекают из

стакана, обмывают его водой. Раствор кипятят 2—3 мин, и фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают 4—5 раз раствором углекислого натрия. Фильтрат отбрасывают, а осадок растворяют на фильтре в 10—15 см³ горячей соляной кислоты, разбавленной 1:4. Фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

Для определения окиси кальция и окиси магния можно использовать раствор после выделения двуокиси кремния гравиметрическим методом по ГОСТ 22772.5—77. При этом к фильтрату и промывным водам прибавляют 5 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота (для разрушения желатина) и выпаривают до объема 100—150 см³.

2.2.2. *Отделение мешающих элементов марганцевых руд, концентратов и агломератов, содержащих не более 1% окиси бария.*

2.2.2.1. **Отделение мешающих элементов экстракцией хлороформом в виде диэтилдитиокарбаматов**

К раствору, полученному по п. 2.2.1, прибавляют аммиак до начала выпадения осадка гидроокисей, осадок растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, которую прибавляют по каплям, без избытка.

Для нейтрализации раствора контрольного опыта прибавляют аммиак в присутствии индикатора гексаметоксикрасного до исчезновения розовой окраски, а затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до появления окраски.

К нейтрализованному раствору прибавляют 15 см³ раствора уротропина (200 г/дм³), нагревают до 80—90°С и выдерживают 15—20 мин на слабонагретой плите или водяной бане.

Отфильтровывают осадок гидроокисей на фильтр средней плотности, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см³, фильтр с осадком промывают теплым раствором уротропина (5 г/см³). Осадок растворяют на фильтре раствором соляной кислоты, разбавленной 1:4, собирая фильтрат в стакане, в котором проводилось осаждение, и повторяют осаждение гидроокисей раствором уротропина. Осадок отфильтровывают, промывают, фильтрат объединяют с раствором в мерной колбе. Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Из полученного раствора в зависимости от массовой доли окиси кальция или окиси магния отбирают аликвоту в соответствии с табл. 1.

Аликвоту помещают в делительную воронку вместимостью 200—300 см³, разбавляют водой, если необходимо, до 100 см³, доводят pH до 7—8, добавляя аммиак (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Прибавляют 50 см³ хлороформа, 1 г диэтилдитиокарбамата натрия и энергично встряхивают в течение 30 с. После разделения слоев удаляют хлороформный слой, добавляют 40 см³ хлороформа и 0,5 г диэтилдитнокарбамата натрия, повто-

Таблица 1

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

ряя 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).

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

Титрование проводят согласно п. 2.2.5.

2.2.2.2. **Отделение мешающих элементов уротропином и диэтилдитиокарбаматом натрия**

К раствору, полученному по п. 2.2.1, прибавляют аммиак до начала выпадения осадка гидроокисей, осадок растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, которую прибавляют по каплям, без избытка.

Для нейтрализации раствора контрольного опыта прибавляют аммиак в присутствии индикатора гексаметоксикрасного до исчезновения розовой окраски, а затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до появления окраски.

К нейтрализованному раствору прибавляют 15 см³ раствора уротропина (200 г/дм³), нагревают до 80—90 °С и выдерживают 15—20 мин на водяной бане или слабонагретой плите, покрытой асбестом. Затем раствор охлаждают, переливают вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют небольшое количество фильтробумажной массы, приливают 80 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия и энергично перемешивают до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Доводят водой до метки и опять перемешивают. Осадку дают отстояться и фильтруют через два сухих плотных фильтра в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Если помутнение фильтрата значительное, его оставляют на 1—2 ч, затем фильтруют еще через два сухих плотных фильтра. Незначительное помутнение раствора, вызванное продуктами разложения диэтилдитиокарбамата натрия, не мешает дальнейшему определению кальция и магния. Объем аликвоты (см. табл. 1) помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 250 см³ в зависимости от выбранного способа титрования и титруют согласно пп. 2.2.5 или 2.2.6.

2.2.2.3. **Отделение мешающих элементов уротропином и йоднокислым калием (при массовой доле окиси кальция и окиси магния более 2%).**

Навеску руды, концентрата или агломерата массой 0,5 г растворяют, как указано в п. 2.2.1. Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Аликвоту раствора 25 см³ помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 1—1,5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, разбавляют водой до 100—150 см³. Нейтрализуют аммиаком до появления небольшого осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1:1. Для нейтрализации аликвоты раствора контрольного опыта прибавляют аммиак в присутствии индикатора гексаметоксикрасного до исчезновения розовой окраски, а затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до появления окраски.

К нейтрализованному раствору прибавляют 10 см³ раствора уротропина (100 г/дм³), нагревают до первых признаков начала кипения, снимают стакан с плиты, охлаждают до 70—80°С и добавляют 25 см³ теплого раствора йоднокислого калия. Раствор энергично перемешивают (для лучшего отделения двуокиси марганца) и теплым фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой в стакан вместимостью 250—300 см³.

Обмывают два раза стенки стакана, в котором проводили осаждение, и 5—7 раз промывают осадок теплым раствором азотнокислого калия. Фильтрат кипятят 5—10 мин для разрушения избытка периодата калия.

Далее раствор титруют, как указано в п. 2.2.6.

2.2.3. *Отделение мешающих элементов для материалов, содержащих более 1% окиси бария*

К раствору, полученному по п. 2.2.1, прибавляют 5—10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до удаления паров серной кислоты. К сухому остатку добавляют 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. Сухой остаток растворяют в 10 см³ соляной кислоты, добавляют 200 см³ горячей воды и кипятят до растворения осадка. После охлаждения в раствор добавляют аммиак до появления осадка гидроокиси железа. Осадок растворяют, добавляя по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, при энергичном перемешивании. Затем добавляют соляную кислоту, разбавленную 1:1, в избыток (не более 0,5—1 см³ на каждые 100 см³ раствора), перемешивают и оставляют раствор при комнатной температуре на 2—3 ч. Осадок сернокислого бария отфильтровывают на плотный фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, промывают 2—3 раза серной кислотой, разбавленной 1:50, и 5—6 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, высушивают, озоляют и сплавляют с 2—3 г пиросернокислого калия при 600—650 °С. Плав выщелачивают в 100 см³ теплой воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см³ соляной кислоты. Раствор кипятят 10—15 мин и оставляют на 1—2 ч в теплом месте. Затем отфильтровывают осадок на плотный фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, промывают 2—3 раза теплой серной кислотой, разбавленной 1:50, и 5—6 раз теплой водой. Осадок отбрасывают, а фильтраты объединяют. Далее анализ проводят по пп. 2.2.2.1, 2.2.2.2 или 2.2.2.3.

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

2.2.5. *Визуальный способ титрования*

2.2.5.1. **Титрование кальция**

Для определения окиси кальция в коническую колбу вместимостью 250 см³ к раствору, полученному по пп. 2.2.2.1 или 2.2.2.2, добавляют, если необходимо, воды до 150 см³, прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого, при этом раствор приобретает светло-бирюзовую окраску. Прибавляют раствор гидроокиси калия (200 г/дм³) до обесцвечивания раствора и в избыток 20 см³ (pH раствора ~13). К полученному раствору прибавляют 0,1 г смешанного индикатора и титруют кальций раствором трилона Б до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор можно подсвечивать снизу.

При содержании в растворе до 5 мг окиси кальция для титрования используют раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ (3,7 г/дм³), при содержании окиси кальция более 5 мг — раствор трилона с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ (7,4 г/дм³).

2.2.5.2. **Титрование суммы кальция и магния**

Для определения суммы кальция и магния в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают раствор, полученный по пп. 2.2.2.1 или п. 2.2.2.2, добавляют, если необходимо, 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 индикатора эриохром 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.

2.2.6. *Фотометрический способ титрования*

2.2.6.1. Для определения окиси кальция к раствору в стакане вместимостью 250 см³, полученном по пп. 2.2.2.2 или 2.2.2.3, добавляют, если необходимо, воды до 100 см³, 5 см³ триэтаноламина, прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого, при этом раствор приобретает светло-бирюзовую окраску. Прибавляют раствор гидроокиси калия (200 г/дм³) или гидроокиси натрия (200 г/дм³) до обесцвечивания раствора и в избыток 20 см³ (pH раствора ~13). К полученному раствору прибавляют 5—6 капель кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б (3,7 или 7,4 г/дм³ в зависимости от содержания окиси кальция) на фотоэлектротитриметре, используя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм до полной остановки стрелки прибора.

2.2.6.2. Для определения магния используют раствор, в котором проводилось титрование кальция (см. п. 2.2.6.1), если массовые доли их находятся в одном концентрированном интервале. По окончании титрования кальция к растворам прибавляют 1—2 капли стандартного раствора кальция для связывания избытка трилона Б.

После отстаивания раствора в течение 3—5 мин осадок гидроокиси магния отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Обмывают стенки стакана 2 раза раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия (2 г/л). Осадок гидроокиси магния на фильтре промывают 4—7 раз (в зависимости от величины осадка) раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия (2 г/дм³), затем растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось титрование кальция. Фильтр промывают 5—7 раз теплой водой. К раствору прибавляют 4 см³ аммиака, воды до объема 100 см³ (pH раствора ~9—10), 6—8 капель раствора кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б, применяя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм.

2.2.6.3. Если в пробе содержится магния значительно меньше, чем кальция, то для его определения отбирают объем аликвоты, содержащей 1—5 мг магния, создают условия для титрования кальция, как указано в п. 2.2.6.1. Не титруя кальций, отфильтровывают осадок гидроокиси магния на фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, промывают стакан и осадок 4—5 раз раствором гидроокиси калия (2 г/дм³). Растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:50, промывают фильтр 3—4 раза теплой водой. В полученном растворе снова создают pH ~13 раствором гидроокиси калия (200 г/дм³), прибавляют 5—6 капель раствора кислотного хром темно-синего и титруют оставшийся кальций раствором трилона Б. Затем осадок гидроокиси магния отфильтровывают и заканчивают определение магния, как описано в п. 2.2.6.2.

2.2.7. Если отношение магния к кальцию больше, чем 1:1, для определения кальция необходимо применять обратное титрование. Для этого к аликвоте (см. табл. 1) анализируемого раствора приливают раствор трилона Б в количестве заведомо большем, чем необходимо для связывания всего кальция. Затем добавляют 20 см³ раствора гидроокиси калия (200 г/дм³), 2—3 капли раствора кислотного хром темно-синего (при фотометрическом титровании) или 0,1 г смешанного индикатора (при визуальном способе титрования) и титруют стандартным раствором кальция до полной остановки стрелки прибора или до перехода фиолетовой окраски раствора в зеленую флуоресцирующую окраску

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю окиси кальция (X) в процентах при визуальном способе титрования вычисляют по формуле

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

где C — массовая концентрация раствора трилона Б 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;

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция на ее массовую долю 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 при визуальном способе титрования вычисляют по формуле

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

где C — массовая концентрация раствора трилона Б 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;

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси магния на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.1;

m — масса навески пробы, г.

2.3.3. Массовую долю окиси кальция (окиси магния) (X_2) в процентах при фотометрическом способе титрования вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C(V-V_1)V_2 \cdot K \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

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 аликвоте анализируемого раствора, см³;

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

V_2 — объем всего анализируемого раствора, см³;

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, см³;

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на ее массовую долю в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.1;

m — масса навески пробы, г.

2.3.4. Массовую долю окиси кальция (X_3), в процентах при обратном титровании вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{C[(V_1-V_2K)-(V_1'-V_2'K_1)]\cdot K \cdot 100}{m},$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, введенный в анализируемый раствор с избытком, см³;

V_2 — объем стандартного раствора кальция, израсходованный на титрование избытка трилона Б в анализируемом растворе, см³;

K_1 — коэффициент, определяющий соотношение между объемами растворов трилона Б и стандартным раствором кальция, вычисленный по формуле

$$K_1 = \frac{V_3}{V_4},$$

где V_3 — объем раствора трилона Б, взятый для титрования, см³;

V_4 — объем стандартного раствора кальция, израсходованный на титрование, см³;

V_1' — объем раствора трилона Б, введенный в раствор контрольного опыта с избытком, см³;

V_2' — объем стандартного раствора кальция, израсходованный на титрование избытка трилона Б в растворе контрольного опыта, см³;

C — массовая концентрация раствора трилона Б в г/см³ по окиси кальция;

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

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.1.

2.3.5. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Массовая доля окиси кальция, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,1	0,006
Св. 0,1 » 0,2	0,025
» 0,2 » 0,5	0,07
» 0,5 » 1	0,1
» 1 » 2	0,15
» 2 » 5	0,2
» 5 » 10	0,3
» 10 » 20	0,45

Таблица 3

Массовая доля окиси магния, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,05	0,005
Св. 0,05 » 0,2	0,01
» 0,2 » 0,5	0,05
» 0,5 » 1	0,1
» 1 » 2	0,15
» 2 » 5	0,2
» 5 » 7	0,3

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения излучения ламп с полым катодом атомами кальция при длине волны $\lambda=422,7$ нм, магния — при длине волны $\lambda=285,2$ 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.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 950—1050 °С;

спектрофотометр атомно-абсорбционный, снабженный горелками для пламени воздух—ацетилен и закись азота—ацетилен и источником излучения для кальция и магния;

тигли платиновые по ГОСТ 6365—75;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

закись азота газообразную;

кислоту борную по ГОСТ 9656—75;

калий углекислый по ГОСТ 4221—76;

смесь для сплавления: углекислый калий смешивают с борной кислотой в соотношении 3:1;

марганец металлический по ГОСТ 6008—75 (99,95%);

железо карбонильное (99,99%);

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

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

магния окись по ГОСТ 4526—75;

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 и 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, доводят водой до метки и перемешивают, 1 см³ раствора содержит 0,1 г лантана;

фоновый раствор: 1,25 г железа карбонильного, 12,5 г марганца растворяют в смеси 625 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 25 см³ азотной кислоты при нагревании.

Добавляют 18,75 г углекислого калия и 6,25 г борной кислоты, предварительно растворенных в воде. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают;

фоновый раствор, разбавленный: отбирают 100 см³ фонового раствора в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят водой до метки;

стандартные растворы кальция:

раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре (105±5)°С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, добавляют 100 см³ воды, затем 20 см³ 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, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 1 мг окиси кальция; концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом.

раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,04 мг окиси кальция;

стандартные растворы магния:

раствор А: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния, предварительно прокаленной при 600—900°С, растворяют в 40 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 1 мг окиси магния; концентрацию стандартного раствора, приготовленного из окиси магния, проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: 5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,02 мг окиси магния.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и растворяют при нагревании в 25 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. По мере выпаривания приливают воду. Затем добавляют 2 см³ азотной кислоты и нагревают до удаления окислов азота. Добавляют 20 см³ воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой и предварительно промытый горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и водой. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза соляной кислотой, разбавленной 1:50, и несколько раз горячей водой.

Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 500—600°С. После охлаждения тигля смачивают остаток 2—3 каплями воды, добавляют 4—5 капель серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при температуре 400—500°С.

К остатку в тигле добавляют 1 г смеси для сплавления и сплавляют при 950—1050°С в течение 5 мин с момента расплавления. Тигель охлаждают, помещают в стакан, содержащий 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают водой. При необходимости раствор фильтруют через фильтр, уплотненный фильтробумажной массой и предварительно промытый горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и водой, и присоединяют к основному раствору.

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

3.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,05 г и металлического марган-

ца массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и далее поступают в соответствии с п. 3.2.1.

3.2.3. *Приготовление растворов для измерения и измерение абсорбции кальция и магния*

3.2.3.1. Для приготовления растворов для измерения абсорбции в зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния разбавляют раствор, полученный по пп. 3.2.1 и 3.2.2, в соответствии с табл. 4, добавляют соответствующее количество разбавленного раствора фона и 5 см³ раствора лантана. Растворы доводят водой до метки и перемешивают.

Таблица 4

Элемент	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление основного раствора, см³				Масса окиси элемента в фотометрируемом растворе, мг	Объем разбавленного фонового раствора, см³
		I разбавление		II разбавление			
		аликвота	разведение	аликвота	разведение		
Кальций	От 0,01 до 0,1	100	100	—	—	0,04—0,4	—
	Св. 0,1 до 0,5	50	100	—	—	0,2—1,0	—
	» 0,5 » 2,5	10	100	—	—	0,2—1,0	16
	» 2,5 » 5	5	100	—	—	0,5—1,0	17,5
	» 5 » 20	10	100	10	100	0,2—0,8	20
Магний	От 0,01 до 0,05	50	100	—	—	0,02—0,1	—
	Св. 0,05 » 0,2	25	100	—	—	0,05—0,2	10
	» 0,2 » 1	5	100	—	—	0,04—0,2	17,5
	» 1 » 4	25	100	5	100	0,05—0,2	20
	» 4 » 7	5	100	5	100	0,04—0,07	20

Примечание. При использовании аликвоты 100 см³, необходимо предварительно выпарить раствор до объема 50—60 см³.

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

Абсорбцию магния измеряют при длине волны $\lambda = 285{,}2$ нм и кальция при длине волны $\lambda = 422{,}7$ 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 за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта нахо-

дят массу окиси кальция и окиси магния по градуировочному графику.

3.2.4. *Построение градуировочных графиков*

Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью 100 см³ прибавляют 1; 2,5; 5; 7,5; 10 см³ стандартного раствора магния (раствор Б), что соответствует 0,02; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 мг окиси магния, затем при массовой доле окиси кальция от 0,1 до 20% в эти же колбы прибавляют 5, 10; 15; 20, 25 см³ стандартного раствора кальция (раствор Б), что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 мг окиси кальция, приливают 5 см³ раствора лантана и 20 см³ разбавленного фонового раствора, доводят водой до метки и перемешивают.

При массовой доле окиси кальция от 0,01 до 0,1% для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ прибавляют 1; 2,5; 5; 7,5; 10 см³ стандартного раствора (раствор Б), что соответствует 0,04; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 мг окиси кальция, приливают 5 см³ раствора лантана и 40 см³ разбавленного фонового раствора, доводят водой до метки и перемешивают.

Растворы фотометрируют в соответствии с п. 3.2.3.

3.2.5. Контрольный опыт для градуировочных графиков проводят, как указано в п. 3.2.4, без добавления стандартных растворов кальция и 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. 3.2.4) необходимо считать рекомендуемыми.

3.3. Обработка результатов

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

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

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

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

K — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1.1.

3.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2 и 3.

ИЗМЕНЕНИЯ, ВНЕСЕННЫЕ В ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ СССР

А. ГОРНОЕ ДЕЛО. ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Группа А39

Изменение № 1 ГОСТ 24937—81 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения окиси кальция и окиси магния

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 27.09.91 № 1518

Дата введения 01.04.92

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «а также методы определения кальция и магния, указанные в приложениях 1 и 2»;

второй абзац исключить.

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.2: «1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает предела Δ при соблюдении следующих условий:

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений не превышает (при доверительной вероятности $P=0,95$) значение $d_2(d_3)$;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не отличается от аттестованного более чем на допустимое значение σ (при доверительной вероятности $P=0,85$).

При невыполнении одного из вышеуломянутых условий проводят повторное определение. Если и при повторном определении требования к точности результатов не выполняются, результаты признают неверными, определение прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Расхождение между двумя средними результатами анализа, полученными в разных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать значение $d_к$ (при доверительной вероятности $P=0,95$)».

Пункт 2.1.1. Исключить ссылки: ГОСТ 5853—51, ГОСТ 10816—64.

Пункт 2.3.1. Заменить ссылку: ГОСТ 23581.1—79 на ГОСТ 22772.1—77.

Пункты 2.3.5, 3.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.5. Нормы точности и нормативы контроля точности определения окиси кальция и окиси магния указаны в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Массовая доля окиси кальция, %	Δ	d_3	d_2	$d_к$	σ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
Св. 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,009	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,024	0,031	0,025	0,030	0,016
» 0,2 » 0,5 »	0,07	0,08	0,07	0,08	0,04
» 0,5 » 1 »	0,10	0,12	0,10	0,12	0,06
» 1 » 2 »	0,14	0,18	0,15	0,18	0,09
» 2 » 5 »	0,19	0,24	0,20	0,24	0,12
» 5 » 10 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
» 10 » 20 »	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3

(Продолжение см. с. 22)

Таблица 3

Массовая доля окиси магния, %	Δ	d_3	d_4	d_5	r
От 0,01 до 0,02 включ.	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
Св. 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,009	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,019	0,024	0,020	0,024	0,012
» 0,2 » 0,5 »	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03
» 0,5 » 0,1 »	0,10	0,12	0,10	0,12	0,06
» 1 » 2 »	0,14	0,18	0,15	0,18	0,09
» 2 » 5 »	0,19	0,24	0,20	0,24	0,12
» 5 » 7 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2

3.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения окиси кальция и окиси магния — по п. 2.3.5».

Стандарт дополнить приложениями — 1, 2:

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ (ИСО 7953—85)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает пламенный атомно-абсорбционный метод определения массовой доли кальция и (или) магния в марганцевых рудах и концентратах.

Метод применим к продуктам с массовой долей кальция от 0,01 до 15 % и магния от 0,01 до 4 %.

Настоящим стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 22772.0—77.

2. Ссылки

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.

ГОСТ 22772.0—77 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа.

3. Сущность метода

Разложение навески в соляной и азотной кислотах. Отфильтровывание нерастворимого остатка после выпаривания и дегидратации, сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление и прокаливание фильтра с остатком, обработка фтористо-водородной и серной кислотами. Сплавление со смесью для сплавления. Растворение плава в соляной кислоте и объединение с основным раствором.

Распыление раствора в присутствии лантана в пламя закись азота—ацетилен для кальция и воздух—ацетилен для магния. Определение содержания кальция и магния по градуировочному графику.

Примечание. Если для определения магния используется пламя закись азота—ацетилен, чувствительность падает примерно в три раза.

(Продолжение см. с. 23)

4. Реактивы

Все стандартные растворы должны храниться в полиэтиленовых бутылях.

Металлический марганец и магний очищают от окисных пленок обработкой разбавленной соляной кислотой, дистиллированной водой и ацетоном, затем сушат и взвешивают.

4.1. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

4.2. Кислота соляная (п. 4.1), разбавленная 1:1.

4.3. Кислота соляная (п. 4.1), разбавленная 1:50.

4.4. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

4.5. Кислота серная, ρ 1,84 г/см³, разбавленная 1:1.

4.6. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³

4.7. Смесь для сплавления: углекислый калий и борную кислоту смешивают в соотношении 3:1.

4.8. Фоновый раствор

Растворяют 12,50 г марганца (чистота 99,95 %), 1,25 г железа (чистота >99,9 %), 18,75 г углекислого калия и 6,25 г борной кислоты при нагревании в 625 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и 25 см³ азотной кислоты (п. 4.4). Охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.9 Лантан хлористый, раствор, содержащий 100 г лантана на 1 дм³.

26,6 г хлористого лантана ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$) растворяют в воде, разбавляют водой до 100 см³ и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 0,1 лантана.

4.10. Кальций, стандартный раствор 50 мг/дм³

2,4975 г углекислого кальция (высушенного при температуре 200 °С) растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, при нагревании. После полного растворения раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и перемешивают.

25 см³ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 50 мкг кальция.

4.11. Магний, стандартный раствор 25 мг/дм³

1,000 г магния (чистота 99,95 %) растворяют в 20 см³ соляной кислоты (п. 4.2) при нагревании. После полного растворения раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и перемешивают.

5 см³ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 25 мкг магния.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Платиновый тигель

5.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр, снабженный воздушно-ацетиленовой горелкой и горелкой для пламени закись азота—ацетилен.

Используемый атомно-абсорбционный спектрофотометр следует считать пригодным, если он удовлетворяет следующим требованиям:

а) минимальная чувствительность — значение абсорбции градуировочного раствора с наивысшей концентрацией (п. 7.4) должна быть не менее 0,3;

б) линейность графика — наклон градуировочного графика, охватывающего верхние 20 % диапазона концентраций (выраженный через изменение атомной абсорбции), должен быть не менее 0,7 от величины наклона градуировочного графика, охватывающего нижние 20 % диапазона концентраций;

в) минимальная стабильность коэффициента вариации для величин абсорбции самого концентрированного градуировочного раствора и нулевого градуировочного раствора, вычисленные по отношению к среднему значению атомной

(Продолжение см. с. 24)

абсорбции концентрированного раствора, для достаточно большого числа параллельных измерений не должны превышать 1,5 и 5 % соответственно.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр рекомендуется предпочтительно присоединять к ленточному самописцу или цифровому считывающему устройству. Прибор должен быть пригоден для измерения атомной абсорбции при следующих длинах волн:

кальций — 422,7 нм;

магний — 285,2 нм.

6. Проба

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 16598—80.

7. Выполнение определения

Меры предосторожности. Во избежание возможного взрыва при зажигании и тушении пламени закись азота—ацетилен следует строго следовать инструкциям изготовителя прибора. При зажженном пламени всегда следует работать в защитных очках.

7.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 2 г.

7.2. Обработка навески

7.2.1. *Разложение навески*

Навеску пробы (п. 7.1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой и растворяют в 40 см³ соляной кислоты (п. 4.2) при нагревании. После растворения навески добавляют 2 см³ азотной кислоты (п. 4.4), кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха. Добавляют к сухому остатку 10 см³ соляной кислоты (п. 4.1) и снова выпаривают досуха. Сухой остаток выдерживают на плите при температуре 130 °С в течение 40—60 мин. После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты (п. 4.1), нагревают до растворения солей, добавляют 50—60 см³ горячей воды и фильтруют через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы (предварительно промытый горячей соляной кислотой (п. 4.3) и водой). Все прилипшие частицы осторожно оттирают с помощью палочки с резиновым наконечником или влажной фильтровальной бумагой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза соляной кислотой (п. 4.3) и несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

7.2.2. *Обработка остатка*

Помещают фильтр с остатком в платиновый тигель (п. 5.1), озоляют и прокаливают при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, смачивают остаток водой, добавляют 1 см³ серной кислоты (п. 4.5), 5—10 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.6) и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Остаток прокаливают при температуре от 400 до 500 °С. Охлаждают тигель, добавляют 2 г смеси для сплавления (п. 4.7) и сплавляют над горелкой Меккера или в муфельной печи до получения прозрачного плава (около 5 мин при температуре 1000 °С).

После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см³ добавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и нагревают до растворения плава. Вынимают тигель и обмывают его водой (объем раствора не должен превышать 50 см³).

Полученный раствор объединяют с основным раствором (п. 7.2.1).

Примечание. Если раствор окажется мутным, его фильтруют через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, предварительно промытый горячей соляной кислотой (п. 4.3) и водой.

7.2.3. *Подготовка раствора для измерения абсорбции*

Раствор, полученный в соответствии с п. 7.2.2, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

(Продолжение см. с. 25)

Аликвоту полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 или 200 см³, прибавляют раствор лантана (п. 4.9) и фоновый раствор (п. 4.8) в соответствии с табл. 1 (см. с. 26), доводят до метки водой и перемешивают.

7.3. Контрольный опыт

Для приготовления раствора контрольного опыта навеску марганца массой 1 г (чистота 99,95 %) и навеску железа массой 0,10 г (чистота >99,9 %) помещают в стакан вместимостью 200 см³, добавляют 40 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и проводят далее через все стадии анализа.

7.4. Подготовка растворов для градуировочного графика

7.4.1. *Градуировочные растворы кальция и магния*

Для подготовки растворов градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.10) и магния (п. 4.11) в соответствии с табл. 2 (см. с. 27), добавляют 5 см³ раствора хлористого лантана (п. 4.9), 20 см³ фонового раствора (п. 4.8), доводят водой до метки и перемешивают.

7.4.2. *Нулевой градуировочный раствор*

Помещают 20 см³ фонового раствора (п. 4.8) в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора хлористого лантана (п. 4.9), доводят водой до метки и перемешивают.

7.5. Градуировка и измерение

7.5.1. *Настройка атомно-абсорбционного спектрофотометра*

Настраивают прибор, как указано в п. 5.2. Устанавливают длину волны для кальция —422,7нм или для магния — 285,2 нм до получения минимального значения абсорбции. После предварительного прогрева горелки в течение 10 мин регулируют подачу ацетилена и настраивают горелку с целью получения максимального значения абсорбции для градуировочного раствора с самой высокой концентрацией (п. 7.4.1).

Распыляют воду и градуировочный раствор до получения стабильных показаний, затем устанавливают нуль прибора по воде.

7.5.2. *Спектрофотометрические измерения*

Перед началом измерения снова проверяют установку прибора на нуль. Распыляют градуировочные растворы (п. 7.4.1) и анализируемые растворы (п. 7.2.3) в порядке возрастания значений абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта и нулевого градуировочного раствора (п. 7.4.2). При получении стабильного показания для каждого раствора записывают результат. После каждого анализируемого и градуировочного растворов распыляют воду до получения нулевого показания прибора. Измерение каждого раствора повторяют не менее двух раз.

При необходимости показания прибора для каждого градуировочного раствора преобразуют в величину абсорбции. Для каждого градуировочного раствора из полученной величины абсорбции вычитают среднее значение абсорбции раствора с нулевой концентрацией. Аналогично получают значение абсорбции для анализируемого раствора, вычитая среднее значение абсорбции раствора контрольного опыта.

Строят градуировочный график зависимости абсорбции градуировочных растворов относительно содержания кальция или магния в микрограммах на кубический сантиметр.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора находят содержание кальция или магния в микрограммах на кубический сантиметр по градуировочному графику.

8. Выражение результатов

8.1. Расчет

Массовую долю кальция или магния, выраженную в процентах, вычисляют по формуле

(Продолжение см. с. 26)

Таблица 1

Руководство по подготовке анализируемого раствора

Элемент	Ожидаемая массовая доля элемента в пробе, %	Аликвота I, см³	Разбавление аликвоты I, см³	Аликвота II, см³	Разбавление аликвоты II, см³	Количество добавляемого раствора лантана (п.4.9), см³	Количество добавляемого фонового раствора (п.4.8), см³	Массовая доля элемента в растворе для измерения абсорбции, мкг/см³
Кальций	От 0,01 до 0,1	50	100	—	—	5	0	От 0,5 до 5,0
	» 0,1 » 0,5	25	100	—	—	5	10	» 5,0 » 12,5
	» 0,5 » 2,5	10	200	—	—	10	36	» 2,5 » 12,5
	» 2,5 » 5,0	20	100	10	100	5	19	» 5,0 » 10,0
	» 5,0 » 15,0	20	200	20	200	10	38	» 5,0 » 15,0
Магний	От 0,01 до 0,02	50	100	—	—	5	0	От 0,5 до 1,0
	» 0,01 » 0,05	25	100	—	—	5	10	» 0,5 » 1,25
	» 0,05 » 0,2	10	100	—	—	5	16	» 0,5 » 2,0
	» 0,2 » 0,4	5	100	—	—	5	18	» 1,0 » 2,0
	» 0,4 » 1,0	20	100	10	100	5	19	» 0,8 » 2,0
	» 1,0 » 2,0	20	200	20	200	10	38	» 1,0 » 2,0
	» 2,0 » 4,0	20	200	10	200	10	39	» 1,0 » 2,0

(Продолжение см. с. 27)

$$\frac{C \cdot V}{m \cdot 10^3} \cdot K,$$

где C — концентрация кальция или магния в растворе для измерения абсорбции, мкг/см³;

V — объем раствора для измерения атомной абсорбции, см³;

m — масса навески пробы в растворе для измерения абсорбции, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция или магния на массовую долю его в сухом материале.

Таблица 2

Подготовка градуировочных растворов кальция и магния

Кальций, магний					
Ожидаемая массовая доля в пробе, %					
от 0,01 до 0,1		от 0,1 до 15		от 0,01 до 4	
Стандартный раствор 50 мг/дм³ (п. 4.10), см³	Массовая доля в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 50 мг/дм³ (п. 4.10), см³	Массовая доля в градуировочном растворе, мкг/см³	Стандартный раствор 25 мг/дм³ (п. 4.10), см³	Массовая доля в градуировочном растворе, мкг/см³
1	0,5	2	1,0	2	0,5
2	1,0	4	2,0	3	0,75
3	1,5	6	3,0	4	1,0
6	3,0	10	5,0	6	1,5
10	5,0	20	10,0	8	2,0
		30	15,0		

Примечание. Поскольку линейность градуировочного графика может меняться в зависимости от чувствительности применяемого прибора, то с учетом критериев, приведенных в п. 5.2, для приборов с высокой чувствительностью можно брать аликвоты стандартных растворов кальция и магния меньше рекомендуемых в табл. 2 или использовать более разбавленные стандартные растворы.

8.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Массовая доля кальция, %	Допускаемые расхождения, %	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,01 до 0,10	0,007	0,005
» 0,10 » 0,25	0,03	0,025
» 0,25 » 0,50	0,08	0,07
» 0,50 » 1,0	0,12	0,10
» 1,0 » 2,0	0,17	0,15
» 2,0 » 5,0	0,25	0,20
» 5,0 » 8,0	0,35	0,30
» 8,0 » 15,0	0,45	0,40

(Продолжение см. с. 28)

(Продолжение изменения к ГОСТ 24937—81)

Таблица 4

Массовая доля магния, %	Допускаемые расхождения, %	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,01 до 0,05	0,006	0,005
» 0,05 » 0,25	0,012	0,01
» 0,25 » 0,5	0,06	0,05
» 0,5 » 1,0	0,09	0,07
» 1,0 » 2,0	0,12	0,10
» 2,0 » 4,0	0,15	0,12

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С ЭДТА (ИСО 6233—83)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА для определения массовой доли кальция и магния в марганцевых рудах и концентратах. Метод применим к продуктам с массовой долей кальция и магния более 0,3 %.

Настоящим стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 22772.0—77.

2. Ссылки

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.

ГОСТ 22772.0—77 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа.

3. Сущность метода

Разложение навески соляной и азотной кислотами. Выделение кремния выпариванием раствора досуха. Растворение солей в соляной кислоте, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление фильтра, содержащего остаток, обработка его серной и фтористоводородной кислотами.

Сплавление остатка с углекислым натрием. Растворение плава в воде и фильтрование полученного раствора. Растворение осадка в соляной кислоте и объединение его с основным раствором.

Отделение бария в виде сульфата при массовой доле окиси бария более 1 %.

Отделение из основного раствора (после выделения сульфата бария или без него) мешающих элементов (железа, алюминия, марганца, меди, свинца и др.) гексометилентетрамином и диэтилдитиокарбаматом натрия.

Титрование кальция титрованным раствором ЭДТА при pH 13 и магния при pH 10 (после отделения его от кальция в виде гидроокиси) с помощью фотоэлектротитриметра в присутствии индикатора эриохрома синего *SE* или визуальное титрование кальция титрованным раствором ЭДТА при pH 13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и суммы кальция и магния при pH 10 в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

(Продолжение см. с. 29)

4. Реактивы

4.1. Калий пиросернокислый ($K_2S_2O_7$).

4.2. Натрий углекислый безводный.

4.3. Аммиак, раствор, ρ 0,90 г/см³.

4.4. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

4.5. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

4.6. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³.

4.7. Кислота серная, ρ 1,84 г/см³, разбавленная 1:1.

4.8. Кислота серная, раствор 2 моль/дм³.

4.9. Кислота соляная, разбавленная 1:1.

4.10. Кислота соляная, разбавленная 1:4.

4.11. Кислота соляная, разбавленная 1:50.

4.12. Калия гидроокись, раствор 200 г/дм³.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой крышкой.

4.13. Калия гидроокись, раствор 2 г/дм³.

4.14. Натрия диэтилдитиокарбамат, раствор 100 г/дм³. Раствор готовят перед употреблением.

4.15. Натрий углекислый, раствор 10 г/дм³.

4.16. Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), раствор 40 г/дм³.

4.17. Гексометилентетрамин (уротропин) ($C_6H_{12}N_4$), раствор 100 г/дм³.

4.18. Двунатриевая соль этилендиамин тетрауксусной кислоты (ЭДТА), титрированный раствор 4,6 г/дм³.

4.18.1. *Приготовление раствора*

4,6 г ЭДТА растворяют при слабом нагревании в 100 см³ воды и фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.18.2. *Стандартизация раствора*

4.18.2.1. *Стандартизация раствора в случае фотометрического титрования*

В стакан вместимостью 250 см³ помещают аликвоты стандартного раствора кальция (п. 4.20) и стандартного раствора магния (п. 4.21), содержащие 4—5 мг указанных элементов, и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с пп. 7.5.1 и 7.5.2.1.

4.18.2.2. *Стандартизация раствора в случае визуального титрования*

Помещают аликвоту стандартного раствора кальция (п. 4.20), содержащую 4—5 мг кальция, в коническую колбу вместимостью 250 см³ и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с п. 7.5.3.

Помещают аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.20) и магния (п. 4.21), содержащие 4—5 мг указанных элементов, в коническую колбу вместимостью 250 см³ и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с п. 7.5.4.

4.18.3. *Расчет*

Массовую концентрацию (*C*) раствора ЭДТА, выраженную в граммах кальция или магния на кубический сантиметр раствора, вычисляют по формуле

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

где m — масса кальция или магния в аликвоте соответствующего стандартного раствора, г;

V — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование стандартного раствора кальция или магния, см³.

4.19. Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), раствор 2,3 г/см³.

2,3 г ЭДТА растворяют при слабом нагревании в 100 см³ воды. Подготовку раствора и определение его концентрации проводят в соответствии с п. 4.18, отбирая аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.20) и магния (п. 4.21), содержащие 1—2 мг кальция и магния.

4.20. Кальций, стандартный раствор, 1 г/дм³.

(Продолжение см. с. 30)

2,4975 г карбоната кальция, предварительно высушенного при 200 °С и охлажденного в эксикаторе, помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.10) и кипятят до удаления углекислого газа. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг кальция.

4.21. Магний, стандартный раствор, 1 г/дм³

1,0000 г магния (чистота 99,95 %) растворяют в 20 см³ соляной кислоты (п. 4.9) при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг магния

4.22. Буферный раствор (pH 10)

Растворяют 35 г хлористого аммония в 20 см³ раствора аммиака (п. 4.3) и разбавляют водой до 500 см³.

4.23. Эрихром синий SE, индикатор

{динатрий 2-[(5-хлор-2-гидроксифенил)азо]-4,5 дигидрокси-2,7-нафталиндисульфонат} ($C_{16}H_9ClN_2Na_2O_8S_2$), С. I. 15680, 0,5 % раствор.

0,5 г эрихрома синего SE растворяют в воде в присутствии 2 г хлористого аммония и 10 см³ аммиака (п. 4.3), разбавляют водой до 100 см³.

4.24. Малахитовый зеленый, индикатор.

{4—[4-(диметиламино)-α-фенилбензилиден]-2,5-циклогексадиенилиден} диметиламмония хлорид ($C_{23}H_{25}ClN_2$), С.I 42000, 1 % водный раствор.

4.25. Эрихром черный Т индикатор

{натрий 3 гидрокси-4 [1 гидрокси-2-нафтил)азо]-7-нитро-1-нафталинсульфонат} ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$) С.I. 14645, смешивают с хлористым калием в массовом отношении 1:100.

4.26. Смесь индикаторов

Смешивают флуорексон {[флуоресцеин-2′, 7′-диилбис (метилен-нитрило)] тетрауксусная кислота} ($C_{30}H_{28}N_2O_{13}$), тимолфталеин [(3,3-бис (4-гидрокси-5-изопропил-0-толил) фталид] ($C_{28}H_{30}O_4$) и хлористый калий в массовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Фотоэлектротитриметр

6. Лабораторная проба

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 16598—80.

7. Выполнение определения

7.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 0,5—1 г в химический стакан вместимостью 250 см³.

7.2. Разложение навески пробы

Растворяют навеску пробы (п. 7.1) в 15—20 см³ соляной кислоты (п. 4.5) при нагревании. После окончания растворения прибавляют по каплям азотную кислоту (п. 4.4) до прекращения вспенивания раствора. Раствор выпаривают досуха, приливают к сухому остатку 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и снова выпаривают досуха. Затем выдерживают сухой остаток в течение 40—60 мин при 120—130 °С. К сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и умеренно нагревают в течение 3—5 мин до растворения растворимых солей. Затем добавляют 30—40 см³ горячей воды, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток на быстрофильтрующий фильтр, содержащий наибольшее количество фильтробумажной массы. Промывают остаток

(Продолжение см. с. 31)

на фильтре 3—4 раза соляной кислотой (п. 4.11) и затем несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

7.3. Обработка остатка

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре от 500 до 600 °С. После охлаждения остаток смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), 5—7 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.6) и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре от 500 до 600 °С, охлаждают, прибавляют 1—2 г углекислого натрия (п. 4.2) и сплавляют при температуре от 900 до 1000 °С в течение 15—20 мин.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, прибавляют 50—60 см³ горячей воды и нагревают до полного разложения плава. Тигель удаляют из стакана, предварительно обмыв водой. Раствор кипятят 2—3 мин, затем фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз раствором углекислого натрия (п. 4.15). Фильтрат отбрасывают. Остаток на фильтре растворяют 10—15 см³ горячей соляной кислоты (п. 4.10). Промывают фильтр 3—4 раза горячей водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

7.4. Отделение сопутствующих элементов

7.4.1. *Отделение сопутствующих элементов для руд, с массовой долей окиси бария не более 1 %*

Выпаривают объединенный раствор (п. 7.3) до влажных солей. Растворяют соли в 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5), разбавляют до 40—50 см³ водой и перемешивают. К полученному раствору приливают раствор аммиака (п 4.3) до начала выпадения осадка гидроокисей железа. Осадок сейчас же растворяют в соляной кислоте (п. 4.9), приливая ее по каплям, без избытка. Для нейтрализации раствора контрольного опыта прибавляют такое же количество аммиака, которое пошло на нейтрализацию раствора пробы.

К нейтрализованным растворам прибавляют 20—30 см³ раствора гексаметилентетрамина (п. 4.17) в зависимости от содержания железа, нагревают до 80—90 °С и выдерживают 15—20 мин на водяной бане или слабонагретой плите. Затем раствор охлаждают, переводят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют небольшое количество фильтробумажной массы и 80 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия (п. 4.14) и тщательно перемешивают до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Доливают раствор водой до метки и перемешивают.

После осаждения осадка раствор фильтруют через два сухих плотных фильтра в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Если помутнение раствора значительное, его оставляют на 1—2 ч, затем фильтруют еще раз через два плотных фильтра. Незначительное помутнение раствора, вызванное продуктами разложения диэтилдитиокарбамата натрия, не мешает дальнейшему определению кальция и магния.

7.4.2. *Отделение сопутствующих элементов для руд, с массовой долей окиси бария более 1 %*

К объединенному раствору (п. 7.3) прибавляют 5—10 см³ раствора серной кислоты (п. 4.7) и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и снова выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. Сухой остаток увлажняют соляной кислотой (п. 4.5), затем растворяют в 200 см³ горячей воды при нагревании.

Раствор охлаждают, нейтрализуют раствором аммиака (п. 4.3) до начала выпадения осадка гидроокисей железа, который осторожно растворяют соляной кислотой (п. 4.9), прибавляя ее по каплям при энергичном перемешивании. Затем добавляют избыток соляной кислоты (п. 4.9) не более 0,5—1 см³ на каждые 100 см³ раствора (pH раствора должна быть ~1,6). Раствор перемешивают и оставляют на 2—3 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают 2—3 раза серной кислотой

(Продолжение см. с. 32)

(п. 4.8) и 5—6 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют, а фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают и сплавляют при температуре от 500 до 600 °С с 2—3 г пиросернокислого калия (п. 4.1). Тигель помещают в стакан вместимостью 250 см³ и плав выщелачивают в 100 см³ теплой воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), 2 см³ соляной кислоты (п. 4.5), кипятят 10—15 мин и оставляют стоять до полного охлаждения раствора. Осадок отфильтровывают на два плотных фильтра, уплотненных фильтробумажной массой, промывают 5—6 раз теплым раствором серной кислоты (п. 4.8) и затем 2—3 раза теплой водой. Осадок отбрасывают. Полученный фильтрат присоединяют к основному раствору, выпаривают объединенный раствор до объема 40—50 см³ и определение продолжают, как указано в п. 7.4.1.

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

7.5. Определение

7.5.1. *Определение массовой доли кальция—фотометрическое титрование*

Для определения кальция в стакан вместимостью 250 см³, входящий в гнездо фотоэлектротитриметра (п. 5.1), помещают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, содержащую 1—5 мг кальция.

Если необходимо, объем раствора доводят до 100 см³ водой, прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (п. 4.24), при этом раствор приобретает светло-бирюзовую окраску. Добавляют 5 см³ раствора сахарозы (п. 4.16), затем прибавляют раствор гидроокиси калия (п. 4.12) до обесцвечивания раствора и в избыток 10—15 см³ (pH раствора при этом должна быть 13). К полученному раствору прибавляют 5—6 капель индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют кальций раствором ЭДТА (п. 4.18 или п. 4.19 в зависимости от содержания кальция), на фотоэлектроколориметре (п. 5.1), применяя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм до полной остановки стрелки прибора.

7.5.2. *Определение массовой доли магния — фотометрическое титрование*

7.5.2.1. Определение магния для руд, в которых массовая доля магния соизмерима с массовой долей кальция.

Для определения магния используют аликвоту, в которой проводилось определение кальция. Осадок гидроокиси магния отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Обмывают стенки стакана 2 раза раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Осадок гидроокиси магния на фильтре промывают 4—7 раз (в зависимости от содержания магния) раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Затем растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.11), собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось титрование кальция. Фильтр промывают 5—7 раз теплой водой. К раствору прибавляют 4 см³ раствора аммиака (п. 4.3), доводят объем раствора до 150 см³ (pH раствора должна быть 10). Затем прибавляют 3—4 капли индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18 или 4.19 в зависимости от содержания магния) на фотоэлектроколориметре (5.1), применяя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм до полной остановки стрелки прибора.

7.5.2.2. Определение магния для руд, в которых массовая доля магния значительно меньше массовой доли кальция.

Отбирают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, содержащую 1—5 мг магния, и создают условия для титрования кальция, как указано в п. 7.5.1. Не проводя титрование кальция, отфильтровывают осадок гидроокиси магния на фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, промывают стакан и осадок 4—5 раз раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Затем растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.11) и промывают фильтр 3—4 раза теплой водой. В полученном растворе вновь создают величину pH 13 (п. 7.5.1) раствором гидроокиси калия (п. 4.12), прибавляют 5—6 капель индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют оставшийся кальций раствором ЭДТА (п. 4.18). Затем осадок гидроокиси магния отфильтровывают и заканчивают определение магния, как указано в п. 7.5.2.1.

7.5.3. *Определение массовой доли кальция — визуальное титрование*

(Продолжение см. с. 33)

Для определения кальция в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, содержащую 1—5 мг кальция, прибавляют 100 см³ воды, 5 см³ раствора сахарозы (п. 4.16). Прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (п. 4.24), раствор приобретает светло-бирюзовую окраску, затем прибавляют раствор гидроокиси калия (п. 4.12) до обесцвечивания окраски и в избыток 10—15 см³ (pH раствора должна быть равна 13). К полученному раствору добавляют 40—50 мг смеси индикаторов (п. 4.26), перемешивают и сразу же титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в чисто-фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор может быть подсвечен снизу.

7.5.4. *Определение массовой доли суммы кальция и магния — визуальное титрование*

Для определения суммы кальция и магния в коническую колбу вместимостью 250 см³ отбирают от раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, такую же аликвоту, как и для определения кальция, прибавляют 50 см³ воды, 10 см³ буферного раствора (п. 4.22), 30—40 мг индикатора эриохрома черного Т (п. 4.25), перемешивают и сразу же титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) до перехода окраски раствора из винно-красной в синюю.

8. Выражение результатов

8.1. Фотометрическое титрование

Массовую долю кальция и магния, выраженную в процентах, вычисляют по формуле

$$\frac{C\cdot(V_0-V_1)\cdot V_2\cdot 100}{V_3\cdot m_0}\cdot K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах кальция или магния на см³, рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

V_0 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция или магния в аликвоте анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция или магния в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_2 — объем анализируемого раствора, см³;

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, взятой для определения, см³;

m_0 — масса навески, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция или магния на массовую долю их в сухом материале

8.2. Визуальное титрование

8.2.1. Массовую долю кальция, выраженную в процентах вычисляют по формуле

$$\frac{C\cdot(V_4-V_5)\cdot V_2\cdot 100}{V_6\cdot m_0}\cdot K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах кальция на см³, рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

V_4 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте анализируемого раствора, см³;

V_5 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_2 — объем анализируемого раствора, см³;

V_6 — объем аликвоты анализируемого раствора, взятой для определения, см³;

m_0 — масса навески, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция на массовую долю его в сухом материале.

(Продолжение см. с. 34)

8.2.2. Массовую долю магния, выраженную в процентах, вычисляют по формуле

$$\frac{C \cdot (V_7 - V_6) \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot m_0} \cdot K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах магния на см³, рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

V_7 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы кальция и магния в аликвоте анализируемого раствора, за вычетом объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_6 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте анализируемого раствора, за вычетом объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_3 — объем анализируемого раствора, см³;

V_4 — объем аликвоты анализируемого раствора, взятой для определения, см³;

m_0 — масса навески, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли магния на массовую долю его в сухом материале.

8.3. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл. 1 и 2.

8.3.1. *Определение массовой доли кальция*

Таблица 1

Массовая доля кальция, %	Допускаемые расхождения	
	Два параллельных определения, %	Три параллельных определения, %
От 0,25 до 0,50	0,07	0,08
» 0,50 » 1,0	0,10	0,12
» 1,0 » 2,0	0,15	0,17
» 2,0 » 5,0	0,20	0,25
» 5,0 » 8,0	0,30	0,35
» 8,0 » 15,0	0,40	0,45

8.3.2. *Определение массовой доли магния*

Таблица 2

Массовая доля магния, %	Допускаемые расхождения	
	Два параллельных определения, %	Три параллельных определения, %
От 0,25 до 0,5	0,05	0,06
» 0,5 » 1,0	0,07	0,09
» 1,0 » 2,0	0,10	0,12
» 2,0 » 4,0	0,12	0,15

(ИУС № 12 1991 г.)

gost.e-ecolog.ru

Редактор *Н. Е. Шестакова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *В. Ф. Малютина*

Сдано в наб. 18.09.81 Подп. к печ. 24.11.81 1,25 п. л. 1,20 уч.-изд. л. Тир. 12000 Цена 5 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2908