МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
25542.4—
2024**

ГЛИНОЗЕМ

Методы определения оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана

Издание официальное

**Москва
Российский институт стандартизации
2025**

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Русский алюминий менеджмент» (АО «РУСАЛ Менеджмент»), Ассоциацией «Объединение производителей, поставщиков и потребителей алюминия»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 ноября 2024 г. № 179-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узбекское агентство по техническому регулированию

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 16 января 2025 г. № 8-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 25542.4—2024 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июня 2025 г. с правом досрочного применения

5 ВЗАМЕН ГОСТ 25542.4—93, ГОСТ 25542.6—93, ГОСТ 13583.10—93, ГОСТ 13583.11—93

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Фотометрический метод определения оксида ванадия с n-бензоил-n-фенилгидроксиламином 2
4 Фотометрический метод определения оксида ванадия с фосфорновольфрамовой кислотой 4
5 Фотометрический метод определения оксида марганца 5
6 Атомно-абсорбционный метод определения оксида марганца 7
7 Фотометрический метод определения оксида хрома 8
8 Атомно-абсорбционный метод определения оксида хрома 11
9 Фотометрический метод определения диоксида титана 12
10 Метод атомно-эмиссионный спектроскопии с индуктивно связанной плазмой определения оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана 14

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ГЛИНОЗЕМ

Методы определения оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана

Alumina.
Methods for the determination of vanadium oxide, manganese oxide, chromium oxide and titanium dioxide

Дата введения — 2025—06—01
с правом досрочного применения

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на глинозем и устанавливает:

1 фотометрические методы определения оксида ванадия (V):

- с применением N-бензол-N-фенилгидроксиламина — при массовой доле оксида ванадия (V) от 0,0005 % до 0,2 %, если массовая доля оксида хрома и диоксида титана не превышает соответственно 0,002 % и 0,006 %;
- с применением фосфорновольфрамовой кислоты — при массовой доле оксида ванадия (V) от 0,005 % до 0,02 %.

2 методы определения оксида марганца (II):

- фотометрический — при массовой доле оксида марганца от 0,0001 % до 0,002 %;
- атомно-абсорбционный — при массовой доле оксида марганца от 0,0005 % до 0,007 %;

3 методы определения оксида хрома:

- атомно-абсорбционный — при массовой доле оксида хрома от 0,0015 % до 0,01 %;
- фотометрический — при массовой доле оксида хрома от 0,0002 % до 0,01 %.

4 фотометрический метод определения диоксида титана — при массовой доле от 0,001 % до 0,02 %;

5 метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой определения оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 612 Реактивы. Марганец (II) хлористый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 804 Магний первичный в чушках. Технические условия
ГОСТ 2603 Реактивы. Ацетон. Технические условия
ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 4038 Реактивы. Никель (II) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165 Реактивы. Медь II сернокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4199 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия
ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4658 Ртуть. Технические условия
ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 6008 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия
ГОСТ 7172 Реактивы. Калий пиросернокислый
ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия
ГОСТ 10157 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11069 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 18289 Реактивы. Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия
ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20015 Хлороформ. Технические условия
ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 23201.3 Глинозем. Методы разложения пробы и приготовления растворов
ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования
ГОСТ ISO/IEC 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Фотометрический метод определения оксида ванадия с n-бензоил-n-фенилгидроксиламином

Метод основан на щелочном разложении пробы, окислении ванадия до ванадия (V) перманганатом калия в растворе серной кислоты 4,5 моль/дм^3, образовании фиолетового комплексного соединения ванадия (V) с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином, экстракции комплексного соединения хлороформом и измерении оптической плотности раствора при длине волны 524 нм.

3.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Обычное лабораторное оборудование.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр с фильтрами, обеспечивающими максимальное светопоглощение от 520 до 530 нм.

Делительные воронки с очень узким горлышком вместимостью 250 см^3.

Во время проведения анализа используют только реактивы по качеству не ниже ч.д.а. и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы 16 и 8 моль/дм^3. Осторожно наливают 450 см^3 серной кислоты ($\rho \approx 1{,}84$ г/см^3, приблизительно 96 %-ный по массе раствор) в сосуд, содержащий 500 см^3 воды, охлаждают, доводят объем до 1000 см^3 и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3, приблизительно 38 %-ный раствор.

Калий марганцово-кислый по ГОСТ 20490, растворы 0,6 г/дм^3 и с массовой долей 0,5 %.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовом сосуде.

Карбонат натрия безводный по ГОСТ 83.

Кислота борная по ГОСТ 9656 или трехокись бора.

Натрий тетраборно-кислый по ГОСТ 4199, обезвоженный при температуре 400 °С.

Раствор-фон 12 г углекислого натрия и 4 г борной кислоты или 10,3 г углекислого натрия и 3,3 г тетраборнокислого натрия помещают в платиновую чашку, перемешивают и растворяют при нагревании в 100 $см^3$ воды. Раствор охлаждают, переносят в стакан вместимостью 400 $см^3$, содержащий 48 $см^3$ раствора серной кислоты 8 моль/$дм^3$. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Хлороформ, не содержащий этилового спирта, по ГОСТ 20015. Очищают хлороформом, $\rho \approx 1{,}49$ г/$см^3$, промыв его пять-шесть раз количеством воды, составляющим половину взятого объема хлороформа. Высушивают в присутствии безводного хлорида кальция и перегоняют, собирая дистиллят в сосуд из темного стекла. Хранят в темном прохладном месте при температуре ниже 25 °С.

N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, раствор с массовой долей 0,1 % в хлороформе. Раствор хранят в сосуде из темного стекла — не более 7 сут.

Ванадия (V) оксид.

Стандартные растворы ванадия:

а) Раствор А: 0,25 г предварительно высушенного при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе оксида ванадия (V) растворяют в 8 $см^3$ раствора гидроксида натрия. Добавляют 10 $см^3$ раствора серной кислоты 16 моль/$дм^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,00025 г оксида ванадия (V).

б) Раствор Б: 10,0 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,00001 г оксида ванадия (V).

3.2 Проведение анализа

3.2.1 Аликвотную часть сернокислого раствора пробы, приготовленного по методу разложения пробы сплавлением по ГОСТ 23201.3, отбирают в количестве 50 $см^3$ при массовой доле оксида ванадия (V) до 0,01 % или 25 $см^3$ при массовой доле его свыше 0,01 % и помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, предварительно смочив кран воронки хлороформом. Если аликвотная часть составляет 25 $см^3$, добавляют 25 $см^3$ раствора-фона. В делительную воронку добавляют 15 $см^3$ раствора серной кислоты 16 моль/$дм^3$, предварительно охлажденной до температуры ниже 20 °С, добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой бледно-розовой окраски, встряхивают и оставляют на 5 мин. Затем добавляют 10 $см^3$ раствора N-бензоил-N-фенилгидроксиламина и 32 $см^3$ соляной кислоты, предварительно охлажденной до 10 °С, и встряхивают 1 мин. После расслоения хлороформную фазу сливают в сухую мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Экстракцию повторяют с новой порцией 10 $см^3$ хлороформа, сливая хлоформную фазу в ту же мерную колбу. Раствор доливают до метки хлороформом и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 524 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Массу оксида ванадия (V) в растворе находят по градуировочному графику.

3.2.2 Для построения градуировочного графика в восемь делительных воронок вместимостью 250 $см^3$ каждая, краны которых предварительно смачивают хлороформом, отмеряют 0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008 и 0,0001 г оксида ванадия (V). Во все воронку добавляют по 20 $см^3$ раствора серной кислоты 16 моль/$дм^3$, предварительно охлажденной до температуры ниже 25 °С (20 °С), объем растворов доводят до 70 $см^3$ водой, добавляют 3—4 капли (по каплям) раствора перманганата калия до устойчивой бледно-розовой окраски и далее поступают согласно 3.2.1.

Для предотвращения восстановления ванадия соляную кислоту добавляют непосредственно перед экстракцией. Поэтому процедуру анализа следует проводить до конца, каждый раз обрабатывая только одну пробу.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора ванадия.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам оксида ванадия (V) строят градуировочный график.

3.3 Обработка результатов

3.3.1 Массовую долю оксида ванадия (V) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 — масса оксида ванадия (V), найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

m — масса навески глинозема, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3.

3.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля оксида ванадия (V), %	Допускаемое расхождение, % (абс.)	
	предел повторяемости, r	предел вопроизводимости, R
От 0,0005 до 0,0010 включ.	0,0004	0,0008
Св. 0,0010 » 0,0030 »	0,0008	0,0015
» 0,003 » 0,005 »	0,001	0,002
» 0,005 » 0,010 »	0,002	0,003
» 0,010 » 0,020 »	0,003	0,005

3.4 Протокол анализа

Протокол анализа должен содержать следующие данные:

- идентификацию исследуемого материала;
- ссылку на применяемый метод;
- результаты анализа;
- особенности, отмеченные в процессе анализа;
- любые операции, не предусмотренные настоящим стандартом или считающиеся необязательными.

4 Фотометрический метод определения оксида ванадия с фосфорновольфрамовой кислотой

Метод основан на щелочном разложении пробы, образовании желтого соединения ванадия с фосфорновольфрамовой кислотой и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

4.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 8 моль/дм^3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Натрий вольфрамово-кислый по ГОСТ 18289, раствор с массовой долей 16 %.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %.

Ванадия (V) оксид.

Стандартные растворы ванадия:

а) Раствор А: 0,2500 г предварительно высушенного при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе оксида ванадия (V) растворяют в 8 см^3 раствора гидроксида натрия, добавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,00025 г оксида ванадия (V).

б) Раствор Б: 10,0 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г оксида ванадия (V).

4.2 Проведение анализа

4.2.1 Аликвотную часть объемом 50 см^3 азотно-кислого раствора пробы, приготовленного разложением пробы сплавлением по ГОСТ 23201.3, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 раствора азотной кислоты и нагревают до температуры 90 °С.

Затем добавляют 4 см^3 ортофосфорной кислоты, 4 см^3 раствора вольфрамово-кислого натрия и перемешивают. После охлаждения раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения раствора соответствует длине волны 400 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Массу оксида ванадия (V) находят по градуировочному графику.

4.2.2 Для построения градуировочного графика в восемь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая отмеряют 0; 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0; 16,0 и 20,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016 и 0,00020 г оксида ванадия (V). Во все колбы добавляют воду до объема 50 см^3, затем — по 20 см^3 раствора азотной кислоты, нагревают до температуры 90 °С и далее поступают согласно 4.2.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора ванадия.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам оксида ванадия (V) строят градуировочный график.

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю оксида ванадия (V) (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V_2}, \quad (2)$$

где m_1 — масса оксида ванадия (V), найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

m — масса навески глинозема, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3.

4.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

5 Фотометрический метод определения оксида марганца

Метод основан на щелочном разложении пробы, выделении оксигидрата марганца на коллекторе, окислении марганца периодатом калия и измерении оптической плотности окрашенного раствора перманганата калия при длине волны 525 нм.

5.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы 1:1 и 1:15.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, раствор 1:1.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 раствор 1:1.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, растворы с массовой долей 20 и 2 %.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 20 %.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Магний металлический по ГОСТ 804.

Магний сернокислый, раствор: 3,0 г магния растворяют в 20 см^3 раствора серной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Калия периодат или натрия периодат.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Вода, не содержащая восстановителей: к 1000 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 5 $см^3$ раствора серной кислоты 1:1, нагревают до кипения, добавляют несколько кристаллов периодата калия и кипятят 10 мин.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Стандартные растворы марганца:

а) Раствор А: 0,2228 г марганцово-кислого калия растворяют в воде, добавляют 20 $см^3$ раствора серной кислоты 1:1, 5—6 капель раствора пероксида водорода и упаривают до появления белых паров серной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Или 0,0774 г марганца помещают в стакан вместимостью 200 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения марганца. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,0001 г оксида марганца (II).

б) Раствор Б: 20 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,000002 г оксида марганца (II).

5.2 Проведение анализа

5.2.1 4,8 г углекислого натрия и 1,6 г борной кислоты помещают в платиновый тигель и перемешивают. Добавляют 2 г пробы и вновь тщательно перемешивают. Тигель помещают в печь с температурой 500 °С. После прекращения бурной реакции температуру постепенно повышают до 1100 °С и выдерживают при этой температуре 20—30 мин до получения подвижного гомогенного плава. Тигель вынимают из печи и охлаждают. Затем помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, содержащий 250 $см^3$ горячей воды, и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана, ополаскивают горячей водой в стакан, затем добавляют в тигель 15—20 $см^3$ горячей воды и 10 капель азотной кислоты и нагревают до растворения возможных остатков плава на стенках тигля. Полученный раствор переносят в тот же стакан, тигель вновь ополаскивают горячей водой. При описании диапазонов проставить знак процента после минимального значения диапазона.

5.2.2 К раствору добавляют 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 %, нагревают до получения прозрачного раствора и приливают еще 5—10 $см^3$ раствора гидроксида натрия. Затем приливают 5 $см^3$ раствора надсерно-кислого аммония, кипятят 5—7 мин и добавляют 0,5 $см^3$ этилового спирта для восстановления перманганата, который может образоваться в результате окисления надсерно-кислым аммонием. К раствору при постоянном перемешивании добавляют 5 $см^3$ раствора серно-кислого магния, нагревают до кипения, затем оставляют на водяной бане до коагуляции осадка. Теплый раствор фильтруют через фильтр «белая лента», промывая стакан и фильтр с осадком 2—3 раза горячим раствором гидроксида натрия с массовой долей 2 %. Далее фильтр с осадком помещают в стакан, где проводилось осаждение, добавляют 15 $см^3$ раствора серной кислоты 1:15, 10 капель азотной кислоты и 10 $см^3$ воды. Раствор нагревают до температуры 70—80 °С, разрушая фильтр стеклянной палочкой. Стакан накрывают часовым стеклом и раствор выдерживают при этой температуре 10 мин, затем фильтруют в коническую колбу вместимостью 150 $см^3$ с нанесенной на нее меткой, соответствующей объему 20 $см^3$. Стакан и фильтр промывают 5—6 раз горячей водой. Раствор выпаривают до объема 20 $см^3$. К полученному раствору добавляют 3 $см^3$ раствора ортофосфорной кислоты, 0,25 г периодата калия или натрия, накрывают колбу часовым стеклом и кипятят 5—7 мин, затем оставляют при температуре, близкой к температуре кипения, до появления устойчивой фиолетовой окраски перманганата калия, поддерживая объем раствора около 20 $см^3$, для чего по мере надобности приливают воду, не содержащую восстановителей. Раствор выдерживают на водяной бане 10 мин. Далее раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$, доливают до метки водой, не содержащей восстановителей, и перемешивают.

5.2.3 Через все стадии анализа проводят контрольный опыт, причем сплавление смеси углекислого натрия и борной кислоты проводят только до получения прозрачного плава.

5.2.4 Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 525 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу оксида марганца в растворе находят по градуировочному графику.

5.2.5 Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью 400 см^3 каждый добавляют 0; 1,0; 3,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см^3 раствора Б, что соответствует 0; 0,000002; 0,000006; 0,00001; 0,00002; 0,00003 и 0,00004 г оксида марганца. В каждый стакан добавляют 250 см^3 воды, 20 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 %. Раствор нагревают, добавляют 0,5 см^3 этилового спирта, при перемешивании 5 см^3 раствора серно-кислого магния, нагревают до кипения и далее анализ продолжают согласно 5.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора марганца.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам оксида марганца строят градуировочный график.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю оксида марганца (II) (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m_1 — масса оксида марганца (II) в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески глинозема, г.

5.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля оксида марганца, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)	
	предел повторяемости, r	предел вопроизводимости, R
От 0,0001 до 0,0002 включ.	0,0001	0,0002
Св. 0,0002 » 0,0005 »	0,0002	0,0003
» 0,0005 » 0,0010 »	0,0003	0,0005
» 0,0010 » 0,0020 »	0,0004	0,0007
» 0,0020 » 0,0070 »	0,0005	0,0008

6 Атомно-абсорбционный метод определения оксида марганца

Метод основан на кислотном или щелочном разложении пробы измерении атомной абсорбции марганца в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм.

6.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями и источником излучения для марганца.

Ацетилен технический по ГОСТ 5457.

Вода, дважды дистиллированная, для приготовления растворов и проведения анализа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:1 и 1:10.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 8 моль/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка. Стружку очищают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С 3—4 мин и охлаждают в эксикаторе.

Никель хлористый по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей 0,2 %.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Раствор алюминия 26,5 г/дм^3: 26,50 г алюминия помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, накрывают часовым стеклом и небольшими порциями добавляют 600 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, затем 1 см^3 раствора хлористого никеля или каплю ртути. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до полного растворения стружки, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Марганец хлористый по ГОСТ 612.

Стандартные растворы марганца:

а) Раствор А: 0,7745 г марганца помещают в стакан вместимостью 200 см^3, добавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты 1:1, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения марганца. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают или 2,7937 г предварительно высушенного при температуре 110 °С и охлажденного в эксикаторе хлористого марганца растворяют в стакане вместимостью 200 см^3 в 80 см^3 раствора соляной кислоты 1:10.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г оксида марганца (II).

б) Раствор Б: 50,0 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г оксида марганца (II).

6.2 Проведение анализа

6.2.1 Для анализа используют раствор пробы, приготовленный по ГОСТ 23201.3 (при применении раствора пробы, приготовленного методом разложения пробы сплавлением, используют азотно-кислый раствор).

Раствор контрольного опыта готовят по ГОСТ 23201.3, добавляя в мерную колбу 20 см^3 раствора алюминия при кислотном разложении пробы и 100 см^3 раствора алюминия при щелочном разложении пробы сплавлением.

Измеряют атомную абсорбцию марганца в растворе пробы параллельно с растворами для построения градуировочного графика и контрольного опыта в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм.

Из значения атомной абсорбции раствора пробы вычитают значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта. Массу оксида марганца находят по градуировочному графику.

6.2.2 Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 250 см^3 каждая отбирают 0; 0,5; 1,5; 3,0; 5,0 и 7,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,000025; 0,000075; 0,00015; 0,00025 и 0,00035 г оксида марганца. Во все колбы добавляют по 100 см^3 раствора алюминия. В случае разложения пробы методом щелочного сплавления во все колбы добавляют также по 12 г углекислого натрия, 4,0 г борной кислоты и 50 см^3 раствора азотной кислоты.

Измеряют атомную абсорбцию марганца в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм непосредственно до и после измерения атомной абсорбции марганца в растворе пробы.

Из значений атомной абсорбции растворов вычитают значение атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор марганца, и по полученным значениям и соответствующим им массам оксида марганца строят градуировочный график.

6.3 Обработка результатов

6.3.1 Массовую долю оксида марганца (II) (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (4)$$

где m_1 — масса оксида марганца (II), найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески глинозема, г.

6.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

7 Фотометрический метод определения оксида хрома

Метод основан на щелочном разложении пробы сплавлением, окислении трехвалентного хрома до шестивалентного, образовании комплекса хрома с дифенилкарбазидом и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 545 нм.

Если массовая доля оксида ванадия (V) более чем в три раза превышает массовую долю оксида хрома (III), то предварительно проводят экстракцию хрома метилизобутилкетоном и реэкстракцию водой.

7.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы с концентрацией эквивалента 8 и 2 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 6 и 0,5 моль/дм^3.

Кислота фосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная 1:10. Для приготовления кислоты, свободной от восстановителей, в горячий раствор кислоты добавляют по каплям раствор перманганата калия до получения устойчивой в течение 10 мин розовой окраски раствора.

Вода, свободная от восстановителей: к 1000 см^3 воды приливают 2,5 см^3 раствора серной кислоты 8 моль/дм^3, нагревают до кипения, прибавляют раствор перманганата калия до устойчивой розовой окраски раствора и кипятят не менее 10 мин.

Церий-аммоний азотно-кислый, раствор с концентрацией эквивалента 0,04 моль/дм^3 по церию в растворе серной кислоты 2 моль/дм^3: 2,19 г азотно-кислого церия-аммония растворяют в небольшом количестве воды и добавляют 25 см^3 раствора серной кислоты 2 моль/дм^3. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий периодат.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой долей 0,07 %.

Метилизобутилкетон (МИБК) очищенный: в делительную воронку вместимостью 500 см^3 помещают 350 см^3 МИБК, охлажденного до температуры 5—10 °С, 50 см^3 раствора соляной кислоты 0,5 моль/дм^3 и осторожно встряхивают 1 мин. После разделения слоев водную фазу сливают и отбрасывают. Очищенный МИБК хранят в посуде с притертой пробкой.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Дифенилкарбазид, раствор с массовой долей 1 % в ацетоне, свежеприготовленный.

Калий двухромово-кислый по ГОСТ 4220.

Стандартные растворы хрома:

а) Раствор А: 0,1936 г предварительно высушенного при температуре 150 °С в течение 10 ч и охлажденного в эксикаторе двухромово-кислого калия помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют примерно в 200 см^3 воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0001 г оксида хрома (III).

б) Раствор Б: 25 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,000005 г оксида хрома (III).

в) Раствор В: 10 см^3 раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см^3 раствора В содержит 0,0000005 г оксида хрома (III).

Никель хлористый по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей 0,2 %.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка. Стружку очищают в ацетоне, затем высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С 3—5 мин и охлаждают в эксикаторе.

Раствор алюминия 26,5 г/дм^3: 26,5 г алюминиевой стружки помещают в стакан вместимостью 1000 см^3, добавляют 1 каплю ртути или 1 см^3 раствора хлористого никеля, затем по частям 600 см^3 раствора соляной кислоты 6 моль/дм^3. После прекращения растворения раствор охлаждают, добавляют 100 см^3 серной кислоты, выпаривают до выделения белых паров серной кислоты и еще 10 мин. После охлаждения добавляют 400—500 см^3 воды и нагревают до получения прозрачного раствора. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

7.2 Проведение анализа

7.2.1 Определение массовой доли оксида хрома при соотношении оксида ванадия (V), и оксида хрома (III) не более 3:1.

7.2.1.1 Аликвотную часть сернокислого раствора пробы, приготовленного методом щелочного разложения пробы сплавлением по ГОСТ 23201.3, объемом 25 см^3, помещают в стакан вместимостью 100 см^3, разбавляют до объема 30 см^3 водой, приливают 0,5 см^3 раствора марганцовокислого калия, нагревают до кипения и выдерживают при температуре кипения 10 мин, добавляя в случае исчезно-

вения окраски 1—2 капли раствора марганцовокислого калия. Затем в горячий раствор добавляют по каплям этиловый спирт почти до обесцвечивания розовой окраски перманганата калия. После прибавления каждой капли этилового спирта выжидают несколько секунд. Необходимо избегать избытка восстановителя. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, предварительно ополоснутую водой, не содержащей восстановителей. Добавляют 3 $см^3$ ортофосфорной кислоты, 2 $см^3$ дифенилкарбазида, доливают до метки водой, не содержащей восстановителей, и перемешивают. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Через 15 мин, но не позже, чем через 1 ч, измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 545 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу оксида хрома в растворе находят по градуировочному графику.

7.2.1.2 Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью 100 $см^3$ каждый помещают 0; 1,0; 5,0; 10,0 $см^3$ раствора В и 2,0; 6,0; 10,0 $см^3$ раствора Б, что соответствует 0; 0,0000005; 0,0000025; 0,000005; 0,00001; 0,00003; 0,00005 г оксида хрома (III).

В каждый стакан добавляют по 10 $см^3$ раствора алюминия, 1,0 $см^3$ раствора серной кислоты 8 моль/$дм^3$. Разбавляют до объема 30 $см^3$ водой, приливают 0,5 $см^3$ раствора марганцовокислого калия, нагревают до кипения и далее поступают, как указано в 7.2.1.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора хрома.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам оксида хрома строят градуировочный график.

7.2.2 Определение массовой доли оксида хрома при соотношении оксида ванадия (V) и оксида хрома (III) более 3:1.

7.2.2.1 Аликвотную часть сернокислого раствора пробы, приготовленного методом разложения пробы сплавлением по ГОСТ 23201.3, объемом 25 $см^3$ помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ с отметкой, соответствующей объему 30 $см^3$. Доводят объем раствора до 30 $см^3$ водой, добавляют 2 $см^3$ раствора азотнокислого церия-аммония или 0,1 г периодата калия. Стакан накрывают часовым стеклом и оставляют на водяной бане 25 мин, добавляя воду по мере испарения, затем охлаждают до температуры 5—10 °С.

Охлажденный раствор переносят в делительную воронку вместимостью 200 $см^3$ с нанесенной на нее отметкой, соответствующей объему 45 $см^3$. Раствор доливают до метки водой, охлажденной до температуры 5—10 °С, добавляют 4,5 $см^3$ раствора соляной кислоты 6 моль/$дм^3$, охлажденной до температуры 5—10 °С, перемешивают, далее добавляют 25 $см^3$ МИБК, охлажденного до температуры 5—10 °С, и встряхивают 20 с. После расслоения фаз водную фазу сливают и отбрасывают. К органической фазе добавляют 25 $см^3$ раствора соляной кислоты 0,5 моль/$дм^3$, встряхивают 20 с, после расслоения водную фазу сливают и отбрасывают. К органической фазе добавляют 15 $см^3$ воды и встряхивают 30 с. Операцию повторяют дважды, собирая водные фазы в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Далее в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ добавляют 1,3 $см^3$ раствора серной кислоты 8 моль/$дм^3$ и после перемешивания 2 $см^3$ раствора дифенилкарбазида доливают до метки водой, не содержащей восстановителей, и перемешивают.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Через 15 мин, но не позже, чем через 1 ч, измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или на фотоэлектроколориметре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов, соответствует длине волны 545 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу оксида хрома в растворе находят по градуировочному графику.

7.2.2.2 Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью 100 $см^3$ каждый с отметкой, соответствующей объему 30 $см^3$, помещают 0; 1,0; 5,0; 10,0 $см^3$ раствора В и 2,0; 6,0; 10,0 $см^3$ раствора Б, что соответствует 0; 0,0000005; 0,0000025; 0,000005; 0,00001; 0,00003; 0,00005 г оксида хрома (III).

В каждый стакан приливают по 10 $см^3$ раствора алюминия, 1,0 $см^3$ раствора серной кислоты 8 моль/$дм^3$, разбавляют водой до объема 30 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора азотнокислого церия-аммония или 0,1 г периодата калия и далее поступают, как указано в 7.2.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора хрома.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам оксида хрома строят градуировочный график.

7.3 Обработка результатов

7.3.1 Массовую долю оксида хрома (III) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V_2} \cdot 100, \quad (5)$$

где m_1 — масса оксида хрома в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

m — масса навески глинозема, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3.

7.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Массовая доля оксида хрома, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)	
	предел повторяемости, r	предел вопроизводимости, R
От 0,0002 до 0,0005 включ.	0,0002	0,0003
Св. 0,0005 » 0,0010 »	0,0003	0,0004
» 0,0010 » 0,0020 »	0,0004	0,0006
» 0,0020 » 0,0050 »	0,0006	0,0009
» 0,0050 » 0,0100 »	0,001	0,002

8 Атомно-абсорбционный метод определения оксида хрома

Метод основан на кислотном или щелочном разложении пробы и измерении атомной абсорбции хрома в пламени ацетилен-воздух или ацетилен-закись азота при длине волны 357,9 нм.

8.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями и источником излучения для хрома.

Закись азота.

Ацетилен технический по ГОСТ 5457.

Вода, дважды дистиллированная, для приготовления растворов и проведения анализа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 8 моль/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Никель хлористый по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей 0,2 %.

Ртуть по ГОСТ 4658.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка. Стружку очищают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С 3—4 мин и охлаждают в эксикаторе.

Раствор алюминия 26,5 г/дм^3: 26,50 г алюминия помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и небольшими порциями добавляют 600 см^3 раствора соляной кислоты, затем 1 см^3 раствора хлористого никеля или каплю ртути. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до полного растворения стружки, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Стандартные растворы хрома.

а) Раствор А: 1,9355 г предварительно просушенного при температуре 150 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе двухромовокислого калия растворяют в стакане вместимостью 250 см^3 в 100 см^3 воды. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г оксида хрома (III).

б) Раствор Б: 50,0 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г оксида хрома (III).

8.2 Проведение анализа

8.2.1 Для анализа используют раствор пробы, приготовленный по ГОСТ 23201.3. В случае применения раствора пробы, приготовленного методом разложения пробы сплавлением, используют азотнокислый раствор.

Раствор контрольного опыта готовят по ГОСТ 23201.3, добавляя в мерную колбу 20 см^3 раствора алюминия при кислотном разложении пробы и 100 см^3 раствора алюминия при щелочном разложении пробы сплавлением.

Измеряют атомную абсорбцию хрома в растворе пробы параллельно с растворами для градуировочного графика и контрольного опыта в пламени ацетилен-воздух или ацетилен-закись азота при длине волны 357,9 нм.

Из значения атомной абсорбции раствора пробы вычитают значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта. Массу оксида хрома находят по градуировочному графику.

8.2.2 Для построения градуировочного графика в семь мерных колб вместимостью 250 см^3 каждая отбирают 0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,000075; 0,000125; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 г оксида хрома. Во все колбы добавляют по 100 см^3 раствора алюминия. При щелочном сплавлении во все колбы добавляют также по 12 г углекислого натрия, 4,0 г борной кислоты и 50 см^3 раствора азотной кислоты. Растворы в колбах доливают до метки водой и перемешивают.

Измеряют атомную абсорбцию хрома в пламени ацетилен-воздух или ацетилен-закись азота при длине волны 357,9 нм непосредственно до и после измерения атомной абсорбции хрома в растворе пробы.

Из атомной абсорбции растворов вычитают атомную абсорбцию раствора, не содержащего стандартный раствор хрома, и по полученным значениям и соответствующим им массам оксида хрома строят градуировочный график.

8.3 Обработка результатов

8.3.1 Массовую долю оксида хрома (III) (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (6)$$

где m_1 — масса оксида хрома (III), найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески глинозема, г.

8.3.2 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

9 Фотометрический метод определения диоксида титана

Метод основан на щелочном разложении пробы, образовании в кислой среде комплексного соединения титана с диантипирилметаном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм. Мешающее влияние трехвалентного железа и пятивалентного ванадия устраняют восстановлением их аскорбиновой кислотой в присутствии катализатора сернокислой меди.

9.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Бюретка, градуированная по 0,05 см^3.

Спектрофотометр или фотоэлектрический абсорбциометр, оборудованный специальными фильтрами, обеспечивающими максимальную проходимость при 420 нм.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1 моль/дм^3.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 3 %.

Диантипирилметан, раствор с массовой долей 5 % в 1 моль/дм^3 растворе соляной кислоты.

Медь серно-кислая по ГОСТ 4165, раствор с массовой долей 5 %.

Калий пиросерно-кислый по ГОСТ 7172.
Натрий пиросерно-кислый.
Дикалий титандиоксалата дигидрата.
Сульфат аммония.
Калия перманганат ≈ 1 моль/дм^3.
Калий-титан (IV) фтористый.
Титана диоксид.
Стандартные растворы титана.

Примечание — Для анализа используют реактивы квалификации ч.д.а, дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Раствор А: 0,6015 г фтористого калия-титана, предварительно высушенного при 50 °С в течение 1 ч, помещают в платиновый тигель, увлажняют несколькими каплями воды, добавляют 10—15 см^3 серной кислоты и осторожно упаривают почти досуха. Для полного удаления ионов фтора стенки тигля обмывают 5 см^3 серной кислоты и повторяют упаривание, используя каждый раз по 5—6 см^3 той же кислоты. К охлажденному остатку добавляют 3 см^3 серной кислоты и нагревают до растворения. После охлаждения тигель помещают в стакан, содержащий смесь 100 см^3 воды и 50 см^3 раствора серной кислоты. После полного растворения осадка тигель вынимают, обмывают водой в стакан и нагревают раствор до просветления. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают или 0,2000 г диоксида титана, прокаленного при 1100 °С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 20-кратным количеством пиросерно-кислого калия при 900 °С в течение 3—5 мин до получения прозрачного плава. Охлажденный тигель с плавом помещают в стакан, содержащий 100 см^3 раствора серной кислоты.

После растворения плава тигель вынимают из стакана, обмывают водой, раствор нагревают до просветления.

После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую 100 см^3 раствора серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0004 г диоксида титана.

Стандартный раствор А можно приготовить также следующим образом: 0,886 г дикалий титандиоксалата дигидрата ($K_2TiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$) помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 100 см^3. Добавляют 0,80 г сульфата аммония и 10 см^3 серной кислоты. Осторожно нагревают до окончания реакции и кипятят в течение 10 мин.

Охлаждают и переносят раствор в стакан, содержащий 100 см^3 воды. Добавляют по каплям приблизительно 1 моль/дм^3 раствора перманганата калия, пока раствор не примет устойчивую розовую окраску. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0004 г диоксида титана.

Раствор Б: 25,0 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 20 см^3 раствора серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г диоксида титана.

9.2 Проведение анализа

9.2.1 Аликвотную часть серно-кислого раствора пробы, приготовленного методом разложения пробы сплавлением по ГОСТ 23201.3, отбирают объемом 50 см^3 при массовой доле диоксида титана до 0,01 % или 25 см^3 при массовой доле диоксида титана свыше 0,01 % и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3.

В колбу добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты, 3 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, три капли раствора серно-кислой меди и перемешивают, через 20 мин (5 мин) добавляют 10 см^3 раствора диантипирилметана, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 40 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 420 нм (400 нм). Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Массу диоксида титана в растворе находят по градуировочному графику.

Примечание — Поглощение раствора устойчиво примерно в течение 24 ч.

9.2.2 Для построения градуировочного графика в семь (восемь) мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая отбирают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00006; 0,00008 и 0,0001 г диоксида титана. Во все колбы добавляют по 25 см^3 (15 см^3) раствора серной кислоты, воду до объема 70 см^3, 3 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают согласно 9.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора титана.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам диоксида титана строят градуировочный график.

9.3 Обработка результатов

9.3.1 По градуировочному графику определяют массу диоксида титана, соответствующую поглощению анализируемого раствора и поглощению контрольного опыта.

Массовую долю титана в процентах в пересчете на диоксид титана (TiO_2) (X) вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{1000} \cdot \frac{250}{50} \cdot \frac{100}{m_0}, \quad (7)$$

где m_1 — масса диоксида титана, содержащегося в аликвотной части анализируемого раствора, мг;

m_2 — масса диоксида титана, содержащегося в соответствующей аликвотной части раствора контрольного опыта, мг;

m_0 — масса навески, используемой для приготовления анализируемого раствора, г.

9.3.2 Массовую долю диоксида титана (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m_2 \cdot V_2} \cdot 100, \quad (8)$$

где m_1 — масса диоксида титана, найденная о градуировочному графику, г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

m_2 — масса навески глинозема, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3.

9.3.3 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений и результатов анализа не должны превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

Массовая доля диоксида титана, %	Допускаемые расхождения, % (абс.)	
	предел повторяемости, r	предел вопроизводимости, R
От 0,001 до 0,005 включ.	0,001	0,002
Св. 0,005 до 0,010 »	0,002	0,003
» 0,010 до 0,020 »	0,004	0,006
» 0,020 до 0,050 »	0,006	0,010

10 Метод атомно-эмиссионный спектроскопии с индуктивно связанной плазмой определения оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана

10.1 Сущность метода

Измерения массовых долей оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана выполняют методом оптической атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Метод основан на разложении пробы, возбуждении атомов жидкой пробы в аргоновой плазме, разложении в оптической системе излучения в спектр и последующем измерении интенсивности линий определяемых элементов (таблица 5).

Таблица 5

Элемент	Длина волны, нм
Ванадий	311,071
Марганец	260,569
Хром	267,716
Титан	334,941

10.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы

Допускается применение других средств измерений, оборудования и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

Применяемые реактивы должны иметь квалификацию не ниже ч.д.а.

Оптический атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой.

Весы лабораторные специального и высокого класса точности по ГОСТ 24104 с верхним пределом взвешивания, не превышающим 220 г.

Аргон газообразный или жидкий высшего сорта по ГОСТ 10157.

Лития карбонат по нормативно-технической документации изготовителя.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная в соотношении 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, раствор 8 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная в соотношении 1:1, 1:5, 1:10.

Стакан стеклоуглеродный или кварцевый, вместимостью 500 см^3.

Ванадия оксид.

Хром.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Марганец хлористый по ГОСТ 612.

Натрий пиросерно-кислый.

Калий-титан (IV) фтористый.

Титана диоксид.

Титан.

Вода.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %.

Калий двухромово-кислый по ГОСТ 4220.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1:1.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка.

Раствор алюминия: стружку алюминия марки А995 в течение 10 мин обрабатывают соляной кислотой, разбавленной 1:5, промывают дистиллированной водой, высушивают. Навеску алюминия 10 г помещают в стеклоуглеродный тигель или кварцевый стакан вместимостью 500 см^3, частями приливают 150 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой емкости не более 30 дн.

Примечание — 1 см^3 полученного раствора содержит 40 мг алюминия.

Раствор-фон: 28 г лития углекислого помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 62 г борной кислоты и медленно приливают 500 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1. Объем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Примечание — Раствор хранят в полиэтиленовой емкости.

10.3 Стандартные растворы

10.3.1 Стандартные растворы оксида ванадия

Стандартные растворы оксида ванадия:

Раствор А: 0,2000 г предварительно высушенного при температуре 110 °С в течение 1 ч и охлажденного в эксикаторе оксида ванадия (V) растворяют в 8 см^3 раствора гидроксида натрия с массовой

долей 5 %, добавляют 10 $см^3$ раствора азотной кислоты концентрацией 8 моль/$дм^3$, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,20 мг оксида ванадия (V).

Раствор хранят в полиэтиленовой емкости не более 30 дн.

Раствор А1: 10,0 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением. 1 $см^3$ раствора А1 содержит 0,020 мг оксида ванадия (V).

10.3.2 Стандартные растворы оксида марганца

Раствор Б: 0,0774 г марганца помещают в стакан вместимостью 200 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:1, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения марганца. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают, или 0,2794 г предварительно высушенного при температуре 110 °С и охлажденного в эксикаторе хлористого марганца растворяют в стакане вместимостью 200 $см^3$ в 80 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:10.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,1 мг оксида марганца (II).

Раствор Б1: 25 $см^3$ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 $см^3$ раствора Б1 содержит 0,025 мг оксида марганца (II).

10.3.3 Стандартные растворы оксида хрома

Раствор В: 0,1936 г предварительно высушенного при температуре 150 °С в течение 10 ч и охлажденного в эксикаторе двухромово-кислого калия помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$ и растворяют примерно в 200 $см^3$ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора В содержит 0,1 мг оксида хрома (III).

Раствор В1: 20 $см^3$ раствора В переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора В1 содержит 0,020 мг оксида хрома (III).

10.3.4 Стандартные растворы диоксида титана

Раствор Г: 0,2000 г диоксида титана, прокаленного при 1100 °С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 20-кратным количеством пиросерно-кислого калия при 900 °С в течение 3—5 мин до получения прозрачного плава. Охлажденный тигель с плавом помещают в стакан, содержащий 100 $см^3$ раствора серной кислоты. После растворения плава тигель вынимают из стакана, обмывают водой, раствор нагревают до просветления. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, содержащую 100 $см^3$ раствора серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Г содержит 0,20 мг диоксида титана.

Раствор Г1: 10,0 $см^3$ раствора Г переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 5 $см^3$ серной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед применением. 1 $см^3$ раствора Г1 содержит 0,02 мг диоксида титана.

Для приготовления стандартных растворов допускается применение сертифицированных стандартных образцов состава растворов ионов.

10.4 Подготовка к выполнению измерений

10.4.1 Приготовление градуировочных растворов

10.4.1.1 Приготовление градуировочных растворов оксида ванадия

В семь мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая помещают 12,5 $см^3$ раствора алюминия, 50 $см^3$ раствора-фона, затем по 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 $см^3$ стандартного раствора А1, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4 мг оксида ванадия, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

10.4.1.2 Приготовление градуировочных растворов оксида марганца

В шесть мерных колб вместимостью 100 $см^3$ каждая помещают 12,5 $см^3$ раствора алюминия, 50 $см^3$ раствора-фона, затем по 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 $см^3$ стандартного раствора Б1, что соответствует 0; 0,0125; 0,025; 0,0625; 0,125; 0,25 мг оксида марганца, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

10.4.1.3 Приготовление градуировочных растворов оксида хрома

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают 12,5 см^3 раствора алюминия, 50 см^3 раствора-фона, затем по 0; 0,5; 1,0; 1,5; 3,0; 5,0; 10,0 см^3 стандартного раствора В1, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,03; 0,06; 0,1; 0,2 мг оксида хрома, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

10.4.1.4 Приготовление градуировочных растворов диоксида титана

В семь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают 12,5 см^3 раствора алюминия, 50 см^3 раствора-фона, затем по 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20 см^3 стандартного раствора Г1, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,1; 0,2; 0,4 мг диоксида титана, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Готовые градуировочные растворы хранят в полиэтиленовых емкостях не более 1 мес.

10.4.2 Подготовку атомно-эмиссионного спектрометра к работе проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации.

10.4.3 Для определения градуировочной характеристики измеряют интенсивность аналитического сигнала градуировочных растворов, приготовленных по 10.4.1, используя длины волн (по таблице 6). Обрабатывают результаты измерений при помощи программного обеспечения спектрометра, приводящего их к уравнению вида

$$I = A + B \cdot C, \tag{9}$$

где I — интенсивность спектральной линии определяемого элемента;

A, B — коэффициенты регрессии, рассчитанные методом наименьших квадратов;

C — массовая концентрация оксида определяемого элемента в растворе, мг/см^3.

10.4.4 По полученным данным строят градуировочный график зависимости интенсивности излучения спектральной линии определяемого элемента от массовой концентрации оксида определяемого элемента в растворе.

10.5 Выполнение измерений

10.5.1 Растворы пробы глинозема и контрольного опыта, подготовленные в соответствии с ГОСТ 23201.3 (подраздел 4.2), при помощи перистальтического насоса подают в распылительную камеру спектрометра. Аналитические сигналы измеряют и обрабатывают при помощи программного обеспечения спектрометра.

10.5.2 При определении массовой доли оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана в глиноземе выполняют два параллельных определения. Результатом единичного определения считают значение массовой доли оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана, полученного при разложении одной навески пробы.

10.6 Обработка результатов

10.6.1 Массовую долю оксида ванадия, оксида марганца, оксида хрома и диоксида титана X, %, в пробе рассчитывают с помощью программного обеспечения спектрометра по формуле

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot V_k \cdot 100}{m \cdot 10^3}, \tag{10}$$

где C — массовая концентрация оксида определяемого элемента в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

C_0 — массовая концентрация оксида определяемого элемента в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

V_k — объем раствора пробы (объем мерной колбы, равный 100 см^3), см^3;

m — масса навески пробы, г;

10^3 — коэффициент пересчета массы пробы из г в мг.

10.6.2 За результат измерений принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождения между которыми не должны превышать значений предела повторяемости, указанных в таблицах 6—9.

Таблица 6

Массовая доля оксида ванадия, %	Допускаемые расхождения результатов, (% отн.)	
	предел повторяемости, *r*	предел воспроизводимости, *R*
От 0,0002 до 0,0010 включ.	50	70
Св. 0,0010 » 0,0020 »	35	50
» 0,0020 » 0,0050 »	25	35
» 0,005 » 0,020 »	20	30

Таблица 7

Массовая доля оксида марганца, %	Допускаемые расхождения результатов, (% отн.)	
	предел повторяемости, *r*	предел воспроизводимости, *R*
От 0,0001 до 0,0005 включ.	45	60
Св. 0,0005 » 0,0020 »	30	45
» 0,0020 » 0,0070 »	10	20

Таблица 8

Массовая доля оксида хрома, %	Допускаемые расхождения результатов, (% отн.)	
	предел повторяемости, *r*	предел воспроизводимости, *R*
От 0,0001 до 0,0005 включ.	40	55
Св. 0,0005 » 0,0020 »	30	45
» 0,0020 » 0,010 »	20	25

Таблица 9

Массовая доля оксида титана, %	Допускаемые расхождения результатов, (% отн.)	
	предел повторяемости, *r*	предел воспроизводимости, *R*
От 0,0001 до 0,0010 включ.	40	55
Св. 0,0010 » 0,0050 »	30	45
» 0,0050 » 0,020 »	20	25

10.7 Протокол измерений

Протокол измерений должен содержать следующие данные (более широко представлены в ГОСТ ISO/IEC 17025):

- идентификацию исследуемого материала;
- ссылку на настоящий стандарт и примененный метод;
- результаты измерений и метод их выражения;
- особенности, отмеченные в процессе проведения измерений;
- любые операции, не предусмотренные в настоящем стандарте или считающиеся необязательным.

УДК 622.712:543.06:006.354

МКС 73.060.40
71.100.10

Ключевые слова: глинозем, оксид ванадия, оксид марганца, оксид хрома и диоксид титана

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *М.И. Першина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 21.01.2025. Подписано в печать 07.02.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,37.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «Институт стандартизации»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru