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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
5382—
2019**

ЦЕМЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Методы химического анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

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 Некоммерческой организацией «Союз производителей цемента» (НО «СОЮЗЦЕМЕНТ») и Акционерным обществом «Научно-исследовательский институт цементной промышленности «НИИЦемент» (АО «НИИЦЕМЕНТ»)

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 144 «Строительные материалы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 28 июня 2019 г. № 55)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17 октября 2019 г. № 1015-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 5382—2019 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июня 2020 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 5382—91

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»

© Стандартинформ, оформление, 2019

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 Термины и определения 4
4 Общие требования 4
5 Требования безопасности 10
6 Определение влаги 10
7 Определение потери массы при прокаливании 11
8 Определение остатка, нерастворимого в соляной кислоте и растворах углекислых солей (или гидроксидов) щелочных металлов 11
9 Определение оксида кремния 13
10 Определение оксидов кальция и магния 18
11 Определение оксидов железа (III), (II) 25
12 Определение оксида алюминия 31
13 Определение оксида титана (IV) 35
14 Определение оксида серы (VI) и сульфидной серы (S^{-2}) 37
15 Определение оксидов калия и натрия 41
16 Определение свободного оксида кальция 43
17 Определение оксида марганца (II) 45
18 Определение оксида хрома (VI) 47
19 Определение оксида фосфора (V) 49
20 Определение оксида бария 50
21 Определение хлор-иона 53
22 Определение фтор-иона 57
23 Рентгеноспектральный метод определения элементов 61
Приложение А (рекомендуемое) Схемы систематического анализа цемента 63
Приложение Б (рекомендуемое) Примеры подготовки образцов-излучателей к рентгеноспектральному методу определения элементов 64
Приложение В (рекомендуемое) Пример установления градуировочной зависимости средствами программы Microsoft Excel 2013 при определении массовой доли хлор-иона потенциометрическим методом 65

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

ЦЕМЕНТЫ И МАТЕРИАЛЫ ЦЕМЕНТНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Методы химического анализа

Cements and materials for cement production.
Chemical analysis methods

Дата введения — 2020—06—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на цементы, клинкер, сырьевые смеси, минеральные добавки и сырье, применяемые в цементном производстве, и устанавливает нормы точности выполнения анализов химического состава, а также методы определения массовой доли влаги, потери при прокаливании, нерастворимого остатка, оксидов кремния (в том числе реакционно-способного), кальция (в том числе свободного), магния, железа, алюминия, титана, серы, калия, натрия, марганца, хрома, фосфора, бария, хлор-иона, фтор-иона (далее — элементов).

Допускается применение других методов анализа, метрологически аттестованных и соответствующих нормам точности настоящего стандарта.

Большинство представленных в стандарте методов позволяют проводить определение группы элементов систематического анализа из одной навески анализируемого материала. Возможные схемы систематического анализа представлены в приложении А.

В качестве поверочных (арбитражных) следует применять приведенные в стандарте методы, кроме рентгеноспектрального.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.010[1)] Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения

ГОСТ 8.315[2)] Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 8.531 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности

ГОСТ 8.532 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ

ГОСТ 12.1.010 Система стандартов безопасности труда. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

[2)] В Российской Федерации действует также ГОСТ Р 8.753—2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения».

Издание официальное

ГОСТ 12.2.008 Система стандартов безопасности труда. Оборудование и аппаратура для газопламенной обработки металлов и термического напыления покрытий. Требования безопасности

ГОСТ 12.4.011 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 12.4.028 Система стандартов безопасности труда. Респираторы ШБ-1 «Лепесток». Технические условия

ГОСТ 12.4.103 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

ГОСТ 12.4.296 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Респираторы фильтрующие. Общие технические условия

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 195 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 334 Бумага масштабно-координатная. Технические условия

ГОСТ 450 Кальций хлористый технический. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1381 Уротропин технический. Технические условия

ГОСТ 1625 Формалин технический. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3158 Реактивы. Барий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 3639 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта

ГОСТ 3652 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3757 Реактивы. Алюминий азотно-кислый 9-водный. Технические условия

ГОСТ 3758 Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3770 Реактивы. Аммоний углекислый. Технические условия

ГОСТ 3771 Реактивы. Аммоний фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 3773 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4108 Реактивы. Барий хлорид 2-водный. Технические условия

ГОСТ 4139 Реактивы. Калий роданистый. Технические условия

ГОСТ 4145 Реактивы. Калий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4147 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4165 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4168 Реактивы. Натрий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4198 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4199 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4217 Реактивы. Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4221 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4329 Реактивы. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия

ГОСТ 4332 Реактивы. Калий углекислый—натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4463 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 4478 Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия

ГОСТ 4518 Реактивы. Аммоний фтористый. Технические условия

ГОСТ 4523 Реактивы. Магний сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4530 Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия

ГОСТ 4919.1 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов.

ГОСТ 4919.2 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 5456 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5712 Реактивы. Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия

ГОСТ 5841 Реактивы. Гидразин сернокислый

ГОСТ 6259 Реактивы. Глицерин. Технические условия

ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6563 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6613 Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8429 Бура. Технические условия

ГОСТ 8677 Реактивы. Кальция оксид. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10163 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10164 Реактивы. Этиленгликоль. Технические условия

ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10521 Реактивы. Кислота бензойная. Технические условия

ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 10931 Реактивы. Натрий молибденовокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 11293 Желатин. Технические условия

ГОСТ 16286 Преобразователи потенциометрические ГСП. Электроды вспомогательные промышленные. Технические условия

ГОСТ 18300[1)] Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20298 Смолы ионообменные. Катиониты. Технические условия

ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 22180 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 22261 Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия

ГОСТ 22867 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 24104[2)] Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25664 Метол (4-метиламинофенол сульфат). Технические условия

ГОСТ 27067 Реактивы. Аммоний роданистый. Технические условия

ГОСТ 27654[3)] Костюмы женские для защиты от кислот. Технические условия

ГОСТ 29058[4)] Костюмы женские для защиты от нетоксичной пыли. Технические условия

ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ 29229 (ИСО 835-3—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 3. Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с

ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

[2)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

[3)] В Российской Федерации действует ГОСТ 12.4.251—2013 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от растворов кислот. Технические требования».

[4)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 12.4.289—2013 «Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная для защиты от нетоксичной пыли. Технические требования».

ГОСТ 29252 (ИСО 385-2—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания

ГОСТ 29253 (ИСО 385-3—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 3. Бюретки с временем ожидания 30 с

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 о 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 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **градуировочный раствор:** Раствор с известной концентрацией определяемого элемента, используемый для построения градуировочного графика в инструментальных методах анализа.

3.2 **основная навеска:** Навеска стандартного образца известного состава вещества в граммах, которой условно соответствует аттестованное значение массовой доли элемента, приведенное в свидетельстве на образец, и по отношению к которой рассчитывают концентрации серии градуировочных растворов.

3.3 **основной раствор:** Раствор с известной концентрацией элемента, приготовленный из основной навески.

3.4 **солевой раствор:** Раствор, применяемый в фотометрическом или ионоселективном методе анализа для обеспечения устойчивости реакции при определении элемента.

3.5 **стандартный раствор:** Раствор с точно известной концентрацией элемента.

3.6 **холостой раствор:** Раствор, составленный из применяемых в конкретном анализе реактивов и воды, для учета их загрязнения и внесения поправок при обработке результатов анализа.

3.7 **рабочая методика предприятия;** РМП: Организационно-методический документ, обязательный к выполнению персоналом испытательной лаборатории, включающий в себя: сведения о сущности метода, средствах и условиях испытаний, отборе проб, алгоритмах выполнения операций по определению характеристик объекта испытаний, правилах обработки результатов испытаний, формах представления данных и оценивания точности, достоверности результатов, требования по охране труда и окружающей среды.

3.8 **контрольные карты Шухарта:** Графический способ представления и сопоставления информации, основанной на последовательности выборок, отражающих текущее состояние процесса с границами, установленными на основе внутренне присущей процессу изменчивости.

Примечание — Эмпирическая полезность контрольных карт заключается в установлении отклонений от состояния статистической управляемости процессом. Если процесс статистически управляем, контрольные карты реализуют метод непрерывной статистической проверки «нулевой гипотезы» о том, что процесс не изменился и остается стабильным.

4 Общие требования

4.1 Отбор проб цемента и других материалов — в соответствии с нормативной или технологической документацией на эти материалы.

4.2 Отобранную пробу материала сокращают несколькими последовательными квартованиями до 25 г и подсушивают.

Твердые зернистые материалы предварительно измельчают в металлической ступке до полного прохождения через сито с сеткой № 05 по ГОСТ 6613, после чего магнитом удаляют попавшие в пробу металлические частицы. Не допускается обработка магнитом, если материал содержит магнитные минералы.

Дальнейшим квартованием отбирают для анализа среднюю аналитическую пробу массой около 10 г, которую растирают в агатовой, яшмовой или корундовой ступке до состояния пудры (при контрольном просеивании проба должна полностью проходить через сито с сеткой № 008 по ГОСТ 6613).

Подготовленную пробу хранят в стеклянном бюксе с притертой крышкой для защиты от воздействия окружающей среды.

Перед взятием навески пробу высушивают в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре (110 ± 5) °С (за исключением случая, когда выполняют анализ по определению содержания влаги), охлаждают в эксикаторе и тщательно перемешивают. Массу считают постоянной, если разность двух последовательных взвешиваний после сушки не превышает 0,0004 г. Допускается проводить анализ из воздушно-сухой навески с последующим пересчетом на сухую навеску. Массу сухой навески (m) в граммах вычисляют по формуле

$$m = \frac{m_0 (100 - X)}{100}, \quad (1)$$

где m_0 — масса навески материала в воздушно-сухом состоянии, г;

X — массовая доля влаги в материале, вычисляемая по формуле (12), %.

4.3 Для взвешивания навесок в зависимости от допускаемой погрешности взвешивания применяют лабораторные весы общего назначения 2-го и 4-го классов точности по ГОСТ 24104.

Массу навесок анализируемых проб, осадков в гравиметрических методах, исходных веществ для приготовления стандартных растворов взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г, навесок индикаторов для приготовления растворов и индикаторных смесей — с погрешностью не более 0,001 г, навесок реактивов для приготовления титрованных и вспомогательных растворов — с погрешностью не более 0,01 г, а плавней — с погрешностью не более 0,1 г.

4.4 Для проведения анализа применяют: мерную лабораторную посуду не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29251, ГОСТ 29252, ГОСТ 29253 и ГОСТ 1770, а также стеклянную посуду по ГОСТ 25336, фарфоровую посуду и оборудование по ГОСТ 9147, тигли и чашки из платины по ГОСТ 6563, фильтры обеззоленные по действующему на территории государства нормативному документу[1)] с указанием массы золы фильтра, учитываемой при гравиметрическом методе анализа; электрические плитки, песчаные и водяные бани, термометры, магнитные мешалки по соответствующей на них документации.

Допускается применение аналогичной импортной посуды, оборудования и материалов.

4.5 Для приготовления растворов и проведения анализов применяют реактивы квалификации не ниже ч.д.а., если не указано иное, и дистиллированную воду, которая должна соответствовать ГОСТ 6709 в части требований к массовой доле ионов хлора и кальция.

4.6 Для прокаливания и сплавления навесок анализируемых проб с плавнями применяют муфельные лабораторные электропечи с диапазоном автоматического регулирования температуры нагрева от 50 °С до 1100 °С со стабильностью поддержания температуры в установившемся тепловом режиме ± 4 °С.

4.7 Для сушки материалов в воздушной среде используют сушильные шкафы с терморегулятором с точностью автоматического регулирования при номинальной рабочей температуре ± 2 °С.

4.8 Для выполнения измерений используют: фотоэлектротитриметры, иономеры, pH-метры, пламенные фотометры, концентрационные фотоэлектроколориметры и др. средства измерений (СИ) по соответствующей нормативной документации с техническими характеристиками, обеспечивающими требования конкретной (конкретных) методики (методов) анализа и нормы точности настоящего стандарта по анализируемым химическим параметрам и подтверждаемыми измерением таковых в стандартных образцах.

4.9 Применяемые средства измерений, оборудование и реактивы должны соответствовать требованиям нормативно-технической документации на них.

4.10 Применяемые средства измерений должны быть поверены и отградуированы, а оборудование должно быть аттестовано в соответствии с установленными правилами[2)].

4.11 Концентрацию растворов выражают:

- массовой долей в процентах, численно равной массе вещества в граммах в 100 г раствора;
- массовой концентрацией в граммах на кубический дециметр или граммах на кубический сантиметр (отношение массы компонента, содержащегося в растворе, к объему раствора);

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-1678—86 «Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)».

[2)] В Российской Федерации действуют ПР 50.2.104-09 — ПР 50.2.107-09.

- молярной концентрацией вещества в молях на кубический дециметр (М);
- молярной концентрацией эквивалента вещества (нормальной концентрацией) в моль-эквивалентах (молярная масса эквивалента) растворенного вещества на кубический дециметр (N).

Примечание — Молярная масса эквивалента кислот равна их молярной массе, деленной на основность кислоты. Молярная масса эквивалента основания равна его молярной массе, деленной на кислотность основания (валентность металла или число гидроксильных групп). Молярная масса эквивалента солей равна молярной массе соли, деленной на произведение степени окисления металла (валентность) и числа его атомов в молекуле соли;

- соотношением объемных частей (например, 1:2), где первые числа означают объемные части концентрированной кислоты или иного реактива, а вторые — объемные части воды (если не указан другой растворитель);
- титром, численно равным массе вещества, содержащемся в одном кубическом сантиметре раствора.

4.12 Допускается последовательное определение нескольких элементов из одной навески, переведенной в раствор, с использованием аликвотных частей этого раствора. Схемы систематического анализа цемента приведены в приложении А.

4.13 Массовую концентрацию стандартных растворов, титры растворов, используемых в титриметрических методах, а также результаты титрования рассчитывают как среднее арифметическое по результатам не менее трех параллельных определений. Расчет проводят до четвертой значащей цифры после запятой.

4.14 Для оценки точности (правильности и прецизионности) методов и результатов определения массовой доли химических элементов в соответствии с действующими на территории государства нормативными документами[1)] приняты показатели, приведенные в 4.14.1—4.14.4.

4.14.1 Стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СКО) повторяемости (σ_r), полученное в условиях повторяемости (независимые результаты получают в одной лаборатории, с использованием одного и того же оборудования, химических реактивов, в пределах короткого промежутка времени), является базовым (опорным) при оценке прецизионности методов и результатов анализов.

Приведенные значения σ_r получены на основании статистической обработки результатов межлабораторной аттестации стандартных образцов (СО) состава материалов цементного производства категорий: государственный стандартный образец (ГСО), отраслевой стандартный образец (ОСО), стандартный образец предприятия (СОП) и, при необходимости, скорректированы в соответствии с требованиями точности, предъявляемыми технологическим процессом к химическим параметрам используемых материалов.

Примечание — При разработке альтернативных методов анализа среднеквадратическое отклонение результатов аттестационных анализов (S_r), выполняемых в условиях повторяемости, не должно превышать стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости (σ_r), установленное данным стандартом для соответствующего элемента.

Среднеквадратическое отклонение результатов анализов S_r вычисляют по формуле

$$S_r = 0{,}886\bar{R}, \tag{2}$$

где $\bar{R}$ — средний размах по всем парам параллельных определений.

Средний размах $\bar{R}$ вычисляют по формуле

$$\bar{R} = \frac{\sum_{i=1}^{n} R_i}{n}, \tag{3}$$

где R_i — абсолютное значение разности между результатами i-й пары параллельных определений (размах);

n — общее число пар результатов параллельных определений (не регламентируется, но не менее 20 пар).

Размах R_i вычисляют по формуле

$$R_i = X_{1i} - X_{2i}, \tag{4}$$

где X_{1i} и X_{2i} — соответственно результаты 1-го и 2-го определений в i-й паре результатов параллельных анализов.

[1)] В Российской Федерации действуют ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения» и ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

4.14.2 Стандартное (среднеквадратическое) отклонение воспроизводимости результатов измерений (σ_R), полученное в условиях воспроизводимости (анализы одного идентично испытываемого усредненного образца, выполненные в разных лабораториях, одним или двумя альтернативными стандартизованными методами анализа, разными лаборантами с использованием разной аппаратуры и реактивов), вычисляемое по формуле

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - X)^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где X_i — результат i-го анализа;

X — средний результат анализа по всем данным;

n — число анализов (не регламентируется, но не менее 20).

Значение σ_R используют для подтверждения компетентности испытательных лабораторий при проведении межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ); возникновении спорных ситуаций при контроле качества результатов химического анализа и др.

4.14.3 Предел повторяемости (r), характеризующий максимально допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений (из двух навесок), полученных в условиях повторяемости при доверительной вероятности 95 %. Предел повторяемости r вычисляют по формуле

$$r = 2\sigma_r / \sqrt{2} = 1{,}41\sigma_r. \quad (6)$$

Примечание — При соблюдении требований настоящего стандарта к методам анализа расхождение между результатами параллельных определений, полученными в условиях повторяемости, будет превышать предел повторяемости (r) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев.

4.14.4 Предел воспроизводимости (R), характеризующий максимально допускаемое расхождение между результатами двух определений, полученных в условиях воспроизводимости, при доверительной вероятности 95 %.

Примечание — При соблюдении требований настоящего стандарта расхождение между результатами анализа идентично испытываемого материала, полученными в условиях воспроизводимости, будет превышать предел воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев.

4.15 Принятые в качестве базовых (опорных) значения σ_r и r установлены в зависимости от массовой доли определяемого элемента и приведены дифференцированно для конкретных интервалов содержаний элементов в разделах 6—22.

4.15.1 Если результаты двух параллельных определений попадают в смежные интервалы содержания элемента, для которых установлены разные значения r, то за предел повторяемости для оценки расхождения между этими результатами принимают среднее арифметическое пределов повторяемости, установленных для этих интервалов.

4.15.2 В случае, если соответствующим нормативным документом установлено предельное значение для определяемого элемента, а полученный результат анализа отличается от этого предельного значения менее чем на величину σ_r, следует провести повторный анализ не менее чем из трех навесок. За окончательный результат принимают среднее арифметическое этих определений.

Если предельное значение установлено для суммы элементов, то отличие полученного результата определения этой суммы от предельного значения оценивают по сумме σ_r, установленных для элементов, умноженных на соответствующие доли элементов в полученной сумме.

4.16 Для контроля погрешности результатов анализа, аттестации новых методов анализа используют СО состава веществ и материалов категорий ГСО, ОСО и СОП, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.531, ГОСТ 8.315 и другими действующими на территории государства нормативными документами[1)], аттестованные в соответствии с ГОСТ 8.532.

4.16.1 Результат анализа СО считают удовлетворительным, если среднее арифметическое результатов двух параллельных определений (из двух навесок) отличается от аттестованного значения массовой доли определяемого элемента не более, чем на стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости (σ_r), регламентируемое стандартом для соответствующего элемента.

4.17 При проверке правильности градуировки измерительных средств и других контрольных процедурах с использованием СО в качестве проверочного, результат анализа образца считают удовлетворительным,

[1)] В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.871—2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования».

если среднее арифметическое трех параллельных измерений отличается от аттестованной массовой доли определяемого элемента не более чем на 0,7 стандартного отклонения повторяемости (σ_r), установленного для соответствующего элемента.

4.18 Массовую долю элементов в анализируемой пробе определяют параллельно в двух навесках. За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений.

4.19 Допускается не проводить параллельные определения каждого элемента при условии выполнения с каждой рабочей серией проб (но не менее чем с 10 % анализируемых проб) анализа СО состава категории ОСО или ГСО, близкого по своим химическим параметрам к анализируемому материалу. При этом отклонения результатов измерений массовой доли элементов от аттестованных значений для СО, в том числе при использовании альтернативных методов анализа, не должны превышать регламентируемое стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости (σ_r), установленное для соответствующего элемента.

4.19.1 Полученная в течение определенного временного периода совокупность отклонений содержаний каждого определяемого в СО элемента от его аттестованного значения позволяет осуществлять контроль стабильности результатов измерений внутри лаборатории с применением контрольных карт Шухарта по действующему на территории государства нормативному документу[1)], приняв при этом за предел предупреждения регламентируемое стандартом среднеквадратическое отклонение повторяемости (σ_r), а за предел действия — ($2\sigma_r$).

4.20 При оценке квалификации испытательных лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) по действующему на территории государства нормативному документу[2)] достоверность результатов анализов, предоставленных каждым участником МСИ, считают положительной, если отклонения массовой доли химических элементов от их средних значений, установленных при обработке результатов МСИ, не превышают двух стандартных среднеквадратических отклонений повторяемости ($\pm 2\sigma_r$) по соответствующему элементу.

4.21 При применении физико-химических методов анализа (фотоэлектроколориметрического, спектрофотометрического, ионселективного, рентгеноспектрального и др), требующих построения градуировочных графиков, графики строят в прямоугольных координатах. На оси абсцисс откладывают массу определяемого элемента (г, мг) или массовую долю элемента (%), а на оси ординат — соответствующий аналитический сигнал (оптическую плотность, силу тока, интенсивность рентгенофлуоресцентного излучения и др.).

4.22 Для построения градуировочных графиков используют ГСО или ОСО состава веществ и материалов, из которых готовят градуировочные растворы. При рентгеноспектральном методе анализа используют также СОП. Способ и условия построения графиков указаны для конкретных методов анализа в разделах 9, 11—13, 15, 17—19, 21—23 настоящего стандарта.

График строят не менее чем по пяти точкам, полученным переведением в раствор различающихся по массе навесок стандартного образца. Точки равномерно распределяют по диапазону измерений. Минимальную и максимальную навески рассчитывают таким образом, чтобы обеспечить весь необходимый диапазон измерений. Каждую точку находят как среднее арифметическое значение не менее чем трех параллельных измерений. Не допускается строить градуировочный график методом экстраполяции.

При использовании для измерений аликвотных частей растворов массовую долю элемента в образце $X_Э$, %, вычисляют по формуле

$$X_Э = \frac{m_1 V}{m V_1 \cdot 1000} \cdot 100, \qquad (7)$$

где m — масса навески образца, г;

m_1 — масса элемента в аликвотной части раствора, определенная по градуировочному графику, мг;

V — общий объем исходного раствора, см^3;

V_1 — аликвотная часть исходного раствора, см^3.

4.23 При выполнении анализа навеску анализируемой пробы, разведение и аликвотные части принимают такими же, как при изготовлении основного градуировочного раствора.

---

1) В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 7870-2—2015 «Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта».

2) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.690—2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Использование программ проверки квалификации посредством межлабораторных сравнительных испытаний при аккредитации испытательных лабораторий».

В случае необходимости изменения навески, разведения или аликвотной части по сравнению с условиями приготовления основного градуировочного раствора массовую долю элемента $X_Э$, %, вычисляют по формуле

$$X_Э = \frac{X}{K_1 K_2 K_3}, \quad (8)$$

где X — массовая доля элемента, найденная по градуировочному графику, %;

K_1 — отношение навески анализируемого образца к навеске основного градуировочного раствора;

K_2 — отношение разведения основного градуировочного раствора к разведению анализируемого раствора;

K_3 — отношение аликвотной части анализируемого раствора к аликвотной части основного градуировочного раствора.

При прямом фотоколориметрическом анализе вводят поправку на изменение условий фотометрирования по сравнению с условиями градуировки. Для этого одновременно с анализируемым образцом измеряют оптическую плотность вновь приготовленного окрашенного градуировочного раствора. Измерение оптической плотности раствора выполняют с погрешностью не более 0,002. Поправку вносят с обратным знаком, то есть, если оптическая плотность градуировочного раствора увеличилась на несколько единиц, то это значение вычитают из оптической плотности анализируемого раствора и наоборот. После введения поправки находят по графику искомую массовую долю элемента.

4.24 При массовой работе, если имеется линейная зависимость между массовой долей элемента и соответствующим аналитическим сигналом (оптической плотностью раствора, интенсивностью излучения, силой тока и т.п.), рекомендуется составлять градуировочное уравнение

$$X_Э = C + b(Y_Э - Y), \quad (9)$$

где C; Y — соответственно массовая доля определяемого элемента в основном градуировочном растворе (образце) и его аналитический сигнал;

$Y_Э$ — аналитический сигнал определяемого элемента в анализируемом растворе;

b — угловой коэффициент градуировочной прямой или градуировочный фактор, значение которого, учитывая близость градуировочного уравнения к уравнению математической регрессии, вычисляют по формуле

$$b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(Y_i - \overline{Y}\right)^2}}, \quad (10)$$

где X_i; Y_i — соответственно массовая доля определяемого элемента в i-м градуировочном растворе (образце) и его аналитический сигнал;

$\overline{X}$; $\overline{Y}$ — соответственно средние арифметические значения массовых долей определяемого элемента в n-м ряду градуировочных растворов (образцов) и их аналитических сигналов

или

$$b = \frac{\sigma_X}{\sigma_Y}, \quad (11)$$

где σ_X; σ_Y — соответственно среднеквадратические отклонения массовых долей и аналитических сигналов в использованном ряду градуировочных растворов (образцов).

Правильность составления (линейность) градуировочного уравнения проверяют, подставляя в него измеренные аналитические сигналы, полученные на градуировочных растворах (образцах).

4.25 Для удобства расчетов по градуировочным графикам или на основании данных, полученных из градуировочных уравнений, составляют соответствующие таблицы.

4.26 При использовании фотоколориметрического метода анализа для определения высоких концентраций элемента с целью уменьшения погрешности анализа проводят дифференциальное фотоколориметрирование, основанное на измерении оптической плотности анализируемого раствора относительно оптической плотности раствора стандартного образца с известной концентрацией определяемого элемента.

Обязательным условием этого метода является использование равноценных кювет, что проверяют получением одинаковой оптической плотности при измерении одного и того же окрашенного раствора в обеих кюветах.

4.27 Массовая доля определяемого элемента не должна отличаться от массовой доли данного элемента в основном растворе при прямом фотометрировании более чем в 1,5 раза, а при дифференциальном — более чем в 1,2 раза. При нарушении этого условия меняют навеску, разведение или аликвотную часть анализируемого или стандартного образца.

4.28 Проверку градуировочных графиков по стандартным образцам проводят периодически, не реже одного раза в полугодие, при нарушении стабильности процесса выполнения анализа и при необходимости скорректировать его, а также после каждого ремонта используемых приборов.

4.29 При выполнении анализа рекомендуется параллельно проводить холостой опыт для учета загрязнений реактивов, дистиллированной воды и др.

5 Требования безопасности

5.1 Лабораторные помещения, в которых выполняют работы по определению химического состава цемента и материалов цементного производства, должны быть оборудованы вентиляционными системами по ГОСТ 12.4.021.

5.2 При эксплуатации электроустановок и электроприборов, используемых в процессе анализа, должны выполняться правила электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

5.3 При работе с кислотами и щелочами должны быть соблюдены правила безопасности, действующие в химических лабораториях.

5.4 При эксплуатации установок с ионизирующими источниками излучения (рентгеноспектральная аппаратура) следует руководствоваться требованиями норм радиационной безопасности и основными санитарными правилами по действующим на территории государства нормативным документам[1)].

5.5 При работе с горючими и взрывоопасными веществами должны соблюдаться требования безопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.010.

5.6 При работе с газовыми установками руководствуются ГОСТ 12.2.008 и правилами безопасности в газовом хозяйстве, утвержденными Госгортехнадзором.

5.7 При работе с вредными и ядовитыми веществами необходимо применять средства защиты по ГОСТ 12.4.011, индивидуальные средства защиты (респираторы) по ГОСТ 12.4.028 или ГОСТ 12.4.296, резиновые перчатки по ГОСТ 12.4.103, одежду по ГОСТ 27654 и ГОСТ 29058.

6 Определение влаги

6.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений σ_r и r, равных соответственно ±0,07 % и 0,10 % при массовой доле влаги до 1,0 % или ±0,10 % и 0,15 % при более высокой массовой доле влаги.

6.2 Гравиметрический метод

6.2.1 Аппаратура

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Шкаф сушильный.

6.2.2 Проведение анализа

Навеску пробы массой 1 г помещают в предварительно высушенный до постоянной массы бюкс, ставят в сушильный шкаф, нагретый до температуры (110 ± 5) °С, сушат 1,5—2 ч. Бюкс вынимают из сушильного шкафа, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Перед взвешиванием крышку бюкса приоткрывают и быстро закрывают. Высушивание, охлаждение и взвешивание повторяют до тех пор, пока разница между двумя последующими взвешиваниями будет не более 0,0004 г. Если при повторном высушивании масса навески увеличится, то для расчета применяют массу, предшествующую ее увеличению.

Пробу гипса и гипсоглиноземистого цемента сушат при температуре (50 ± 5) °С.

6.2.3 Обработка результатов

Массовую долю влаги X, %, вычисляют по формуле

---

1) В Российской Федерации действуют СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009» и СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010)».

$$X = \frac{(m_1 - m_2)\cdot 100}{m_0}, \quad (12)$$

где m_1 — масса навески с бюксом до сушки, г;
m_2 — масса навески с бюксом после сушки, г;
m_0 — масса навески пробы, г.

7 Определение потери массы при прокаливании

7.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений σ_r и r, равных соответственно ±0,07 % и 0,10 % при потере массы при прокаливании до 1 % (но не менее 0,5 %) или ±0,15 % и 0,20 % при более высокой потере массы при прокаливании (но не более 45 %).

7.2 Гравиметрический метод

7.2.1 Аппаратура

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

7.2.2 Проведение анализа

Навеску пробы массой 1 г, высушенную при температуре от 105 °С до 115 °С, помещают в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый или фарфоровый тигель и нагревают в муфельной печи, где выдерживают 30 мин при температуре от 950 °С до 1000 °С, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Контрольные прокаливания проводят при той же температуре до получения постоянной массы.

При определении потери массы при прокаливании шлакопортландцемента, шлака или золы навеску анализируемой пробы выдерживают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 1—2 мин. Контрольные прокаливания повторяют до получения минимального значения массы.

В материалах, содержащих органические соединения, а также кристаллизационную воду, определение потери массы при прокаливании начинают при температуре от 400 °С до 500 °С, прокаливая пробу до постоянной массы.

7.2.3 Обработка результатов

Потерю массы при прокаливании $X_{п.п.п}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{п.п.п} = \frac{(m_1 - m_2)\cdot 100}{m}, \quad (13)$$

где m_1 — масса навески с тиглем до прокаливания, г;
m_2 — масса навески с тиглем после прокаливания, г;
m — масса навески пробы, г.

8 Определение остатка, нерастворимого в соляной кислоте и растворах углекислых солей (или гидроксидов) щелочных металлов

8.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений σ_r и r, равных соответственно ±0,05 % и 0,07 % при массовой доле нерастворимого остатка до 1 % (но не менее 0,5 %); ±0,15 % и 0,25 % при массовой доле нерастворимого остатка до 20 %; ±0,45 % и 0,60 % при массовой доле нерастворимого остатка более 85 %.

8.2 Гравиметрический метод

8.2.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в последовательной обработке навески анализируемого материала растворами соляной кислоты и углекислых солей (или гидроксидов) щелочных металлов.

Метод не распространяется на активные минеральные добавки и цементы, включающие в свой состав элементы, растворимые в углекислых солях (или гидроксидах) щелочных металлов.

8.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:9.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Натрий углекислый по ГОСТ 83, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Индикатор метиловый красный по действующему на территории государства нормативному документу[1)], спиртовой раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3; готовят по ГОСТ 4919.1.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

8.2.3 Проведение анализа

Навеску анализируемого материала массой 0,50 г или 1,0 г (в зависимости от массовой доли в нем нерастворимого остатка) помещают в стакан вместимостью 150 см^3, обрабатывают слабым (что предотвращает возможное выпадение осадка диоксида кремния) раствором соляной кислоты, прибавляя при помешивании 25 см^3 воды и 5 см^3 раствора соляной кислоты.

Навеску тщательно растирают плоским концом стеклянной палочки и доводят объем раствора водой до 50 см^3, накрывают стакан часовым стеклом, помещают на кипящую водяную баню и выдерживают 15 мин. Затем содержимое стакана фильтруют через фильтр «белая лента» и промывают остаток на фильтре горячей водой (температурой от 60 °С до 70 °С) до исчезновения в фильтрате реакции на ион хлора (проба раствором азотнокислого серебра, подкисленного азотной кислотой).

Остаток вместе с фильтром переносят в стакан, в котором проводилось разложение навески, и приливают при помешивании 30 см^3 раствора углекислого натрия (с целью растворения небольших количеств оксида кремния, выпавшего под воздействием раствора соляной кислоты), нагретого до температуры от 80 °С до 90 °С.

Стакан накрывают стеклом и нагревают на электрической плитке на асбестовой сетке 15 мин при температуре, близкой к кипению. Содержимое стакана фильтруют через двойной фильтр «белая лента», остаток на фильтре промывают пять-шесть раз горячей водой (температурой от 60 °С до 70 °С), затем смачивают 10—12 каплями раствора соляной кислоты и снова промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора.

После этого остаток с фильтром помещают в платиновый или фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С до постоянной массы.

Примечания

1 Остаток после отделения солянокислого фильтрата может быть обработан вместо углекислого натрия 100 см^3 горячего раствора гидроксида натрия при температуре, близкой к точке кипения, в течение 15 мин. Затем раствор нейтрализуют соляной кислотой по индикатору метиловому красному и добавляют четыре-пять капель соляной кислоты. Фильтруют и промывают остаток 10—12 раз горячим раствором азотнокислого или хлористого аммония.

2 Солянокислый фильтрат после отделения нерастворимого остатка может быть использован для определения в нем массовой доли оксида серы (VI) по разделу 14.

3 При определении в клинкере массовой доли «свободного» (не связанного в клинкерные минералы) оксида кремния нерастворимый остаток, полученный при разложении навески материала растворами соляной кислоты и углекислого натрия, $(НО)^{I}$, обрабатывают фтористоводородной кислотой по 9.3.2. За результат анализа принимают разницу между массовой долей $НО^{I}$ и массовой долей нерастворимого остатка, полученного после обработки фтористоводородной кислотой, $(НО)^{II}$.

8.2.4 Обработка результатов

Массовую долю нерастворимого остатка $X_{НО}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{НО} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 100}{m}, \qquad (14)$$

где m_1 — масса пустого тигля, г;

m_2 — масса тигля с прокаленным осадком, г;

m — масса навески пробы, г.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-5169—84 «Метиловый красный, индикатор (метилрот; 4-(диметиламино)-АЗОБЕНЗОЛ-2-карбоновая кислота) чистый для анализа».

9 Определение оксида кремния

9.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 1.

Таблица 1 В процентах

Массовая доля оксида кремния	σ_r	r
До 1 включ.	±0,02	0,03
Св. 1 до 5 »	±0,10	0,15
» 5 » 18 »	±0,15	0,25
» 18 » 25 »	±0,20	0,30
» 25 » 40 »	±0,30	0,40
» 40 » 70 »	±0,35	0,50
» 70 » 85 »	±0,45	0,60
» 85	±0,60	0,80

9.2 Гравиметрический метод определения при массовой доле оксида кремния более 90 %

9.2.1 Сущность метода

Метод основан на разложении навески пробы фтористоводородной кислотой и гравиметрическом определении оксида кремния по разности масс навески пробы и остатка после удаления фторида кремния.

9.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Электроплитка или песчаная баня.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

9.2.3 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, доведенный до постоянной массы, смачивают водой, прибавляют 10 капель серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты и помещают на песчаную баню или электроплитку со слабым нагревом. Выпаривают содержимое тигля до влажных солей, затем добавляют еще 5 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха до полного удаления паров серной кислоты. Затем остаток прокаливают в муфельной печи при температуре от 900 °С до 1000 °С в течение 10—15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы.

Примечание — Остаток в тигле используют при систематическом анализе для определения оксидов кальция, магния, железа и алюминия. Для этого остаток сплавляют по 9.4.3.1 со смесью для сплавления и растворяют в растворе соляной кислоты 1:3. При необходимости последующего определения оксида серы для разложения навески пробы вместо серной кислоты используют азотную кислоту.

9.2.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида кремния X_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2)\cdot 100}{m} - X_{п.п.п}, \quad (15)$$

где m_1 — масса тигля с навеской пробы, г;

m_2 — масса тигля с прокаленным остатком, г;

m — масса навески пробы, г;

$X_{п.п.п}$ — потеря массы при прокаливании, определяемая по 7.2, %.

9.3 Гравиметрический метод определения при массовой доле оксида кремния до 90 %

9.3.1 Сущность метода

Метод основан на коагуляции желатином кремнекислоты, выделившейся при разложении анализируемой пробы концентрированной соляной кислотой при нагревании, последующем прокаливании

выделенного осадка при температуре 1000 °С, обработке прокаленного осадка серной и фтористоводородной кислотами при нагревании для удаления фторида кремния и повторном прокаливании остатка. Массовую долю оксида кремния в пробе вычисляют по массе оксида кремния, равной разнице результатов взвешивания тигля до и после обработки прокаленного осадка серной и фтористоводородной кислотами.

Примечание — Коагуляция осадка кремнекислоты желатином способствует быстрому количественному переводу ее в нерастворимое состояние.

9.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Баня водяная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3: 1 г желатина растворяют в 100 см^3 воды, нагретой до 70 °С; раствор должен быть свежеприготовленным.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

9.3.3 Проведение анализа

Клинкер, портландцемент, шлакопортландцемент и другие материалы, поддающиеся разложению кислотами, переводят в раствор обработкой соляной кислотой. Для этого навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 50 см^3 и осторожно добавляют 10 см^3 соляной кислоты так, чтобы она стекла по стенке стакана, и накрывают часовым стеклом.

Для сырьевой смеси, пуццолановых цементов, кислых шлаков, кремнийсодержащих материалов, не поддающихся разложению кислотами, навеску пробы массой 0,5 г тщательно перемешивают в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого натрия и спекают в муфельной печи при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 3—7 мин. После охлаждения тигля спек растворяют 10—15 см^3 соляной кислоты, которую приливают в тигель небольшими порциями, количественно переносят раствор в стакан вместимостью 50 см^3 и накрывают часовым стеклом.

Независимо от способа разложения навески стакан погружают в нагретую до температуры 60 °С — 70 °С водяную баню и выдерживают 10 мин. Затем прибавляют 10 см^3 раствора желатина, энергично перемешивают в течение 1 мин, не вынимая стакан из водяной бани, и нагревают еще 10 мин. Содержимое стакана фильтруют в теплом виде через беззольный фильтр «белая лента», количественно перенося осадок на фильтр. Осадок промывают на фильтре 10—12 раз небольшими порциями горячей воды (температурой не выше 70 °С), давая полностью стечь каждой порции и собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см^3.

Примечание — Полученный фильтрат используют для последующих определений массовой доли оксидов кальция, железа, алюминия и др.

Осадок с фильтром переносят во взвешенный платиновый тигель, озоляют без воспламенения, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Далее полученный осадок смачивают двумя-тремя каплями воды, приливают в вытяжном шкафу три—пять капель серной кислоты, 8—10 см^3 фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают на электрической плитке до прекращения выделения паров серной кислоты. Сухой остаток прокаливают в муфельной печи при температуре от 900 °С до 1000 °С в течение 3–5 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Остаток в тигле сплавляют по 9.4.3.1 со смесью для сплавления и присоединяют к полученному выше фильтрату.

9.3.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида кремния X_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m}, \quad (16)$$

где m_1 — масса тигля с прокаленным осадком до обработки серной и фтористоводородной кислотами, г;

m_2 — масса тигля с остатком, прокаленным после обработки серной и фтористоводородной кислотами, г;

m — масса навески пробы, г.

9.4 Прямой фотоколориметрический метод определения при массовой доле оксида кремния до 25 %

9.4.1 Сущность метода

Метод основан на разложении навески пробы сплавлением с щелочным плавнем, растворении плава раствором соляной кислоты и образовании желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты с последующим ее восстановлением до синего гетерополикомплекса.

9.4.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный при температуре (400 ± 20) °С, или бура по ГОСТ 8429.

Смесь для сплавления: натрий углекислый и натрий тетраборнокислый безводный смешивают в соотношении 2:1 или натрий углекислый, калий углекислый и безводный натрий тетраборнокислый смешивают в отношении 1:1:1. Для полноты окисления низковалентных форм железа, серы, марганца и т.п. в смесь для сплавления рекомендуется добавлять 0,5 % по массе азотнокислого калия или 1 % по массе азотнокислого аммония, обеспечивая равномерное распределение по всей массе плавня во избежание порчи платиновых тиглей.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Кислота аскорбиновая пищевая.

Кислота лимонная моногидрат и безводная по ГОСТ 3652.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3 или натрий молибденовокислый по ГОСТ 10931, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3: 50 г молибденовокислого аммония или молибденовокислого натрия растворяют в 500—600 см^3 воды при нагревании, не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 дм^3. Раствор годен в течение 1 мес.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, безводный.

Метол (4-метиламинофенол сульфат) марки А по ГОСТ 25664.

Раствор восстановителя 1: в 50 см^3 воды растворяют 1 г аскорбиновой кислоты и 5 г лимонной кислоты. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки воду и перемешивают. Срок хранения раствора 4—5 сут.

Раствор восстановителя 2: последовательно растворяют в 500 см^3 воды, нагретой до температуры 40 °С — 50 °С, 12 г сернистокислого натрия, 20 г метола и 12,5 г лимонной кислоты. Раствор фильтруют и доливают водой до 1 дм^3. Срок хранения раствора в бутыли из темного стекла 2—3 недели.

9.4.3 Подготовка к анализу

9.4.3.1 Приготовление градуировочных растворов

В отдельные платиновые тигли помещают пять навесок ОСО сырьевой смеси массой 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 г; массовую долю оксида кремния в них рассчитывают относительно навески 0,15 г, которую принимают за основную.

К каждой навеске прибавляют до 1,5 г смеси для сплавления, тщательно перемешивают и сплавляют в течение 5 мин при температуре от 900 °С до 950 °С.

Вращательным движением вынутого из муфеля тигля распределяют жидкий плав равномерно по его стенкам. Охлажденный тигель с застывшим плавом помещают в стакан, содержащий 100 см^3 холодного раствора соляной кислоты, и растворяют плав без нагревания при постоянном перемешивании вручную или на магнитной мешалке до полного его растворения. После растворения плавов тигли обмывают водой, а растворы количественно переносят в мерные колбы вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Такие растворы можно использовать в течение 2—3 мес для построения и проверки градуировочных графиков или градуировочных уравнений.

9.4.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 отбирают соответственно по 5 см^3 каждого градуировочного раствора, добавляют около 25 см^3 воды, по 5 см^3 раствора молибдата аммония или натрия,

перемешивают и дают постоять 10 мин для полноты образования желтой кремнемолибденовой кислоты. Затем добавляют по 5 см^3 раствора восстановителя 1 либо по 20 см^3 раствора восстановителя 2, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и после 15 мин выстаивания и получения устойчивой окраски синего комплекса растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя светофильтры с максимумом светопропускания при длине волны 600—750 нм (красный) или 815 нм (инфракрасный) и кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида кремния в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

9.4.4 Проведение анализа

Навеску пробы, выбранную в зависимости от содержания оксида кремния в соответствии с таблицей 2, сплавляют с 1,5 г смеси для сплавления в платиновом тигле, накрытом крышкой, в муфельной печи при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 5 мин. Плав распределяют по стенкам тигля, вращая его щипцами. Остывший тигель со сплавом опускают в стакан вместимостью 150 см^3, в который в зависимости от последующего разведения до 200, 250 или 500 см^3 наливают 40, 50 или 100 см^3 холодного раствора соляной кислоты 1:3.

Таблица 2

Массовая доля оксида кремния, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части, см^3	Разведение, см^3
До 1 включ.	0,3	25	200
Св. 1 до 4 »	0,3	10	250
» 4 » 8 »	0,3	5	500
» 8 » 20 »	0,15	5	500
» 20 » 30 »	0,10	5	500
» 30 » 40 »	0,07	5	500

Растворяют плав при постоянном перемешивании, как изложено в 9.4.3.1. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу и разбавляют водой до объема в соответствии с таблицей 2. Полученный раствор используют при систематическом анализе.

Для определения массовой доли оксида кремния в две мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают: в одну — аликвотную часть анализируемого раствора в соответствии с таблицей 2, в другую — 5 см^3 основного градуировочного раствора, приготовленного по 9.4.3.1. Затем в обе колбы добавляют около 25 см^3 воды, по 5 см^3 молибдата аммония или натрия. Дальнейшие операции — по 9.4.3.2.

9.4.5 Обработка результатов

Перед вычислением массовой доли оксида кремния вводят поправку на изменение условий фотометрирования в соответствии с 4.23, измеряя для этой цели оптическую плотность раствора, приготовленного из аликвоты градуировочного раствора.

Массу оксида кремния в аликвоте анализируемого раствора, отобранной для приготовления фотометрируемого раствора, выраженную в миллиграммах, находят по градуировочному графику и вычисляют массовую долю оксида кремния в анализируемой пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида кремния в анализируемой пробе определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в образце», или находят по градуировочному уравнению. При отступлении от условий градуировки в части массы навески, объема аликвотной части или разведения расчет проводят по формуле (8).

9.5 Дифференциальный фотоколориметрический метод определения при массовой доле оксида кремния от 40 % до 80 %

9.5.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности синего кремнемолибденового комплекса анализируемого раствора по отношению к обусловленной оптической плотности аналогичным образом полученного раствора стандартного образца.

9.5.2 Аппаратура и реактивы — по 9.4.2.

9.5.3 Подготовка к анализу

9.5.3.1 Приготовление градуировочных растворов

В платиновые тигли помещают пять навесок ОСО глины массой 0,08; 0,09; 0,10; 0,11; 0,12 г; массовую долю оксида кремния в них рассчитывают относительно навески 0,10 г, которую принимают за основную.

К каждой навеске прибавляют по 2 г смеси для сплавления, тщательно перемешивают и сплавляют в течение 15—20 мин, остальные операции проводят аналогично 9.4.3.1.

9.5.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ приливают соответственно по 5 $см^3$ каждого градуировочного раствора и воды до 50 $см^3$. Дальнейшие операции — по 9.4.3.2, увеличивая время образования желтого комплекса до 20 мин.

Фотометрирование проводят относительно основного градуировочного раствора. При этом оптический ноль фотометрического прибора по шкале поглощения в зависимости от чувствительности устанавливают по этому раствору, оптическая плотность которого находится в интервале 0,250—0,300.

По полученным результатам определений относительной оптической плотности и известной массе оксида кремния в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

9.5.4 Проведение анализа

Навеску пробы, выбранную в зависимости от содержания оксида кремния в соответствии с таблицей 3, сплавляют с 2 г смеси для сплавления в накрытом крышкой платиновом тигле в муфельной печи при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 15—20 мин. Остальные операции выполняют по 9.4.3.1.

Таблица 3

Массовая доля оксида кремния, %	Масса навески, г
Св. 40 до 50 включ.	0,15
» 50 » 70 »	0,10
» 70 » 85 »	0,07

Для определения массовой доли оксида кремния в две мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают: в одну — 5 $см^3$ анализируемого раствора; в другую — 5 $см^3$ основного градуировочного раствора, приготовленного по 9.5.3.1. Затем в обе колбы добавляют воды до 50 $см^3$. Дальнейшие операции — по 9.5.3.2.

9.5.5 Обработка результатов — по 9.4.5 (без введения поправки на изменение условий фотометрирования).

9.6 Дифференциальный фотоколориметрический метод определения при массовой доле оксида кремния от 25 % до 40 %

Определение массовой доли оксида кремния проводят в соответствии с 9.5. При этом для построения градуировочного графика используют градуировочные растворы, приготовление из ОСО сырьевой смеси, увеличив в два раза массы навесок (9.5.3.1). За основную принимают навеску массой 0,20 г; относительно нее ведут расчеты концентраций градуировочных растворов.

9.7 Гравиметрический метод определения реакционно-способного («аморфного») оксида кремния

9.7.1 Область применения и сущность метода

Метод распространяется на природные и техногенные силикатные и алюмосиликатные материалы (пуццоланы, золы-уноса, микрокремнезем и др.), используемые при производстве цемента в качестве активных минеральных добавок.

Метод основан на достаточно легкой растворимости геля кремневой кислоты («аморфного» кремнезема) в растворах гидроксидов щелочных металлов и заключается в последовательной обработке навески анализируемого материала растворами гидроксида калия (или натрия) с последующим отгоном из полученного остатка посредством фтористоводородной кислоты оксида кремния, не экстрагированного щелочным растворителем.

9.7.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Калия гидроксид по ГОСТ 24363, или натрия гидроксид по ГОСТ 4328, растворы массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Метиловый оранжевый (индикатор) по действующему на территории страны нормативному документу[1)]: 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 воды.

9.7.3 Проведение анализа

Навеску пробы анализируемого материала массой 0,5—1,0 г (в зависимости от массовой доли оксида кремния в материале) помещают в стакан вместимостью 150 см^3, смачивают несколькими каплями воды, осторожно приливают при помешивании 50 см^3 раствора гидроксида калия (или натрия), нагретого до температуры 80 °С — 90 °С. Стакан накрывают стеклом и нагревают на электрической плитке на асбестовой сетке 15 мин при температуре, близкой к кипению.

Содержимое стакана фильтруют через двойной фильтр «белая лента», остаток промывают пять-шесть раз горячей водой (температура от 60 °С до 70 °С) до исчезновения в фильтрате щелочной реакции по индикатору метиловому оранжевому.

Полученный остаток прокаливают, взвешивают и далее обрабатывают фтористоводородной кислотой по 9.3.3.

9.7.4 Обработка результатов

Массовую долю нерастворимого остатка после обработки навески щелочным растворителем вычисляют по формуле (14).

За значение массовой доли реакционно-способного («аморфного») кремнезема принимают разницу между массовой долей общего оксида кремния, определяемого одним из методов раздела 9, и массовой долей оксида кремния, не экстрагированного щелочным растворителем.

За значение массовой доли оксида кремния, не экстрагированного щелочным растворителем, принимают разницу между массовой долей нерастворимого остатка $(НО)^{I}$, полученного после обработки навески материала раствором гидроксида калия (или натрия), и массовой долей нерастворимого остатка $(НО)^{II}$ после обработки $(НО)^{I}$ фтористоводородной кислотой.

10 Определение оксидов кальция и магния

10.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблицах 4 и 5.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля оксида кальция	σ_r	r
От 1 до 10 включ.	±0,15	0,20
Св. 10 » 40 »	±0,20	0,30
» 40 » 70 »	±0,30	0,40

Таблица 5

В процентах

Массовая доля оксида магния	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,10	0,15
Св. 1,0 до 6,0 »	±0,20	0,30
» 6,0 » 25,0 »	±0,40	0,60

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-5171—84 «Метиловый оранжевый, индикатор (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) чистый для анализа».

10.2 Комплексонометрический метод

10.2.1 Сущность метода

Метод основан на реакции взаимодействия катионов кальция и магния с трилоном Б (комплексоном III) с образованием в щелочном растворе малодиссоциированных соединений в присутствии металлоиндикаторов, образующих окрашенные комплексы, разрушающиеся при дальнейшем титровании трилоном Б.

Конечную точку титрования визуально или фотометрической индикацией определяют по исчезновению из раствора определяемого катиона, который связывается с трилоном Б, и выделению свободного индикатора, имеющего иную окраску, чем комплекс определяемого катиона с данным индикатором.

10.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Титратор.

Фотоэлектротитриметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и раствор 1:1,5.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрацией 200 г/дм^3 (хранят в полиэтиленовой посуде).

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Уротропин технический по ГОСТ 1381, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Трилон Б по ГОСТ 10652.

Раствор трилона Б № 1 молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М): 18,62 г трилона Б растворяют в воде при нагревании до температуры 70 °С — 80 °С, раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки водой.

Раствор трилона Б № 2 молярной концентрацией 0,005 моль/дм^3 (0,005 М): 1,8 г трилона Б растворяют в воде при нагревании до температуры 70 °С — 80 °С, раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки водой. Допускается приготовление раствора трилона Б из стандарт-титров, а также растворов с меньшими концентрациями, позволяющими снизить погрешность титрования при малых содержаниях элементов, когда на титрование расходуется одна-две капли титранта.

Магний сернокислый 7-водный по ГОСТ 4523 или стандарт-титр, растворы молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М) и 0,01 моль/дм^3 (0,01 М).

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Флуорексон (индикатор) по действующему на территории государства нормативному документу[1)], сухая смесь: 1 г индикатора смешивают с 99 г хлористого калия, растирают в ступке и хранят в банке с крышкой.

Тимолфталеин (индикатор), сухая смесь: 1 г индикатора смешивают с 99 г хлористого калия, растирают в ступке и хранят в банке с крышкой.

Метиловый оранжевый (индикатор) по 9.7.2: 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 воды.

Фенолфталеин (индикатор), раствор: 0,2 г индикатора растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Бром крезоловый пурпуровый (индикатор) по действующему на территории государства нормативному документу[2)], раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Триэтаноламин по действующему на территории государства нормативному документу[3)].

Маскирующий реагент МР-1: раствор триэтаноламина массовой концентрацией 50 г/дм^3, содержащий 5 г фтористого натрия.

Маскирующий реагент МР-2: раствор триэтаноламина массовой концентрацией 10 г/дм^3, содержащий 2 г фтористого натрия.

Аммиачный буферный раствор: 70 г хлористого аммония растворяют в 200 см^3 воды, фильтруют, прибавляют 570 см^3 водного аммиака и разбавляют водой до 1 дм^3. pH раствора соответствует 10.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-1368—78 «Кальцеин динатриевая соль, индикатор, чистый для анализа».

[2)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-4530—77 «Индикаторы в мелкой фасовке».

[3)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-2448—91 «2,2; 2″-Нитрилотриэтанол (триэтаноламин) чистый».

Хром темно-синий (индикатор) по действующему на территории государства нормативному документу[1)], раствор массовой концентрацией 5 г/дм^3.

Тимолфталексон (индикатор), раствор массовой концентрацией 5 г/дм^3.

Эриохром черный Т (индикатор), сухая смесь: 1 г индикатора смешивают с 99 г хлористого калия, растирают в ступке и хранят в банке с крышкой.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

10.2.3 Подготовка к анализу

10.2.3.1 Установка титра растворов трилона Б № 1 (0,05 М) и № 2 (0,005 М) по оксиду кальция

Навеску стандартного образца состава карбоната кальция массой 5 г растворяют в 30—40 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 при нагревании, кипятят 3—5 мин для удаления углекислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

В три конические колбы вместимостью 250—300 см^3 с помощью бюретки помещают по 20 см^3 приготовленного раствора хлористого кальция, разбавляют водой до 100 см^3, затем приливают из бюретки 10—15 см^3 раствора трилона Б № 1, одну-пять капель брома крезолового пурпурового, 15 см^3 раствора гидроскида калия, на кончике шпателя 0,04—0,05 г индикатора флуорексона и титруют раствором трилона Б № 1 до перехода флуоресцирующей малиново-зеленой окраски в устойчивую малиновую. Титрование проводят на темном фоне.

Титр раствора трилона Б № 1 по оксиду кальция T^1_{CaO}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T^1_{CaO} = \frac{20 \cdot m \cdot C_{CaO}}{V_{ср} \cdot 1000 \cdot 100}, \quad (17)$$

где 20 — объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятый для титрования, см^3;

m — масса навески стандартного образца, г;

C_{CaO} — массовая доля оксида кальция в стандартном образце, указанная в свидетельстве, %;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема раствора трилона Б № 1 (0,05 М), пошедшего на титрование (с учетом добавленного перед титрованием объема раствора трилона Б № 1), см^3;

1000 — объем приготовленного раствора стандартного образца, см^3.

Навеску стандартного образца состава карбоната кальция массой 0,1 г растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 при нагревании, кипятят 3—5 мин для удаления углекислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. В три стакана вместимостью 150 см^3 отбирают по 50 см^3 приготовленного раствора хлористого кальция, приливают из бюретки 10—15 см^3 раствора трилона Б № 2 (0,005 М), 15 см^3 гидроксида калия, добавляют семь капель индикатора хрома темно-синего. В стакан опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо фотоэлектротитриметра, включают прибор и мотор электромагнитной мешалки, перемешивают раствор 1 мин, а затем титруют раствором трилона Б № 2 до остановки стрелки микроамперметра, что соответствует эквивалентной точке.

Таким же образом проводят титрование холостого раствора, состоящего из 50 см^3 воды, 2 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 и 0,1 г смеси для сплавления.

Титр раствора трилона Б № 2 (0,005 М) по оксиду кальция T^2_{CaO}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T^2_{CaO} = \frac{50 \cdot m \cdot C_{CaO}}{\left(V_{ср} - V_x\right) \cdot 500 \cdot 100}, \quad (18)$$

где 50 — объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятый для титрования, см^3;

m — масса навески стандартного образца, г;

C_{CaO} — массовая доля оксида кальция в стандартном образце, указанная в свидетельстве, %;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема раствора трилона Б № 2 (0,005 М), пошедшего на титрование (с учетом добавленного перед титрованием объема раствора трилона Б № 2), см^3;

V_x — объем раствора трилона Б № 2 (0,005 М), пошедший на титрование холостого раствора, см^3;

500 — объем приготовленного раствора стандартного образца, см^3.

10.2.3.2 Установка титра растворов трилона Б № 1 (0,05 М) и № 2 (0,005 М) по оксиду магния

В три конические колбы вместимостью 250—300 см^3 с помощью бюретки помещают по 20 см^3 раствора сернокислого магния молярной концентрации 0,1 М, разбавляют водой до 100 см^3, нагревают до температуры 60 °С — 70 °С, приливают по 15 см^3 аммиачного буферного раствора и добавляют

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-3870—84 «Хромовый темно-синий, индикатор (Кислотный хромовый темно-синий; 2-(5-Хлор-2-гидроксифенил)-азо-1,8-дигроксинафталин-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль)».

пять–семь капель индикатора хрома темно-синего или эрихрома черного Т (0,04—0,05 г). Раствор титруют раствором трилона Б № 1 при интенсивном перемешивании до перехода красной окраски соответственно в устойчивую сиреневую или синюю с зеленым оттенком. При использовании пяти—семи капель индикатора тимолфталексона наблюдают переход окраски из синей в светло-серую.

Титр раствора трилона Б № 1 (0,05 М) по оксиду магния T^1_{MgO}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T^1_{MgO} = \frac{20 \cdot 0{,}00403}{V_{ср}}, \quad (19)$$

где 20 — объем аликвотной части 0,1 М раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см^3;

0,00403 — масса оксида магния, соответствующая 1 см^3 0,1 М раствора сернокислого магния, г;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема раствора трилона Б № 1 (0,05 М), пошедшего на титрование, см^3.

В три стакана вместимостью 150 см^3 помещают по 20 см^3 0,01 М раствора сернокислого магния, приливают 50 см^3 воды и 15 см^3 аммиачного буферного раствора. В стакан опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо фотоэлектротитриметра, включают прибор и мотор электромагнитной мешалки, перемешивают раствор 1 мин, добавляют семь капель индикатора хрома темно-синего и титруют раствором трилона Б № 2 до остановки стрелки микроамперметра, что соответствует эквивалентной точке.

Таким же образом проводят титрование холостого раствора, состоящего из 50 см^3 воды.

Титр раствора трилона Б № 2 (0,005 М) по оксиду магния T^2_{MgO}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T^2_{MgO} = \frac{20 \cdot 0{,}000403}{V_{ср} - V_x}, \quad (20)$$

где 20 — объем аликвотной части 0,01 М раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см^3;

0,000403 — масса оксида магния, соответствующая 1 см^3 0,01 М раствора сернокислого магния, г;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема раствора трилона Б № 2 (0,005 М), пошедшего на титрование, см^3;

V_x — объем раствора трилона Б № 2 (0,005 М), пошедший на титрование холостого раствора, см^3.

10.2.4 Проведение анализа

10.2.4.1 Титрование оксида кальция с отделением гидроксидов железа и алюминия

Навеску цемента, клинкера, сырьевой смеси и других материалов массой 0,5 г сплавляют с 2 г смеси для сплавления при температуре от 950 °С до 1000 °С. Плав растворяют в 60—70 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3.

Из мерной колбы или от фильтрата после отделения оксида кремния по 9.3.3 отбирают аликвотную часть объемом 50 см^3 в стакан вместимостью 150—200 см^3. Раствор в стакане нагревают до кипения, приливают по каплям раствор аммиака до изменения окраски индикаторной бумаги конго из синей в красную, прибавляют раствор соляной кислоты 1:3 до перехода красной окраски конго в сиреневую, затем добавляют 10 см^3 раствора уротропина и выдерживают 5—7 мин при температуре от 70 °С до 80 °С до просветления раствора над выделившимся осадком гидроксидов железа и алюминия. Содержимое стакана фильтруют через фильтр «красная лента» в коническую колбу вместимостью 500—750 см^3, промывают осадок на фильтре горячей водой до исчезновения реакции на хлор-ион (проба с азотнокислым серебром). Полученный фильтрат объемом 250–300 см^3 охлаждают.

При отсутствии уротропина гидроксиды железа и алюминия можно отделить только раствором аммиака, добавляя его к анализируемому раствору до слабого запаха. Затем фильтруют раствор и промывают осадок, как описано выше.

К фильтрату прибавляют две трети предполагаемого объема раствора трилона Б № 1 (0,05 М), 100 см^3 раствора гидроксида калия, 0,04—0,05 г сухой смеси индикатора флуорексона и титруют раствором трилона Б № 1, наблюдая изменение окраски раствора, как изложено в 10.2.3.1.

Примечания

1 При анализе шлаков и шлакопортландцемента для предотвращения окисления оксида марганца (II) в щелочном растворе кислородом воздуха перед титрованием оксида кальция приливают 1—3 см^3 гидрохлорида гидроксиламина, после чего добавляют все необходимые реактивы.

2 При анализе материалов с предполагаемой массовой долей оксида кальция менее 20 % (глины и др.) титрование проводят, не прибавляя предварительно раствор трилона Б к анализируемому раствору.

10.2.4.2 Титрование оксида кальция без отделения гидроксидов железа и алюминия

Навеску пробы массой 0,1 г сплавляют с 1 г смеси до сплавления при температуре от 950 °С до 1000 °С и растворяют плав в 30–40 см^3 раствора соляной кислоты 1:3. Полученный раствор количественно переносят в коническую колбу вместимостью 500–750 см^3, тщательно обмыв тигель.

Определение может быть выполнено также из аликвотной части раствора объемом 50 см^3 после отделения кремнекислоты по 9.3.3, или из оставшейся части растворов в колбе вместимостью 250 см^3 (10.2.4.1), или из аликвотной части раствора объемом 250 см^3, приготовленного для фотометрического анализа по 9.4.4.

В любом случае титрование с визуальным определением конечной точки титрования проводят, как описано в 10.2.4.1, приливая в раствор 10 см^3 маскирующего реагента МР-1 перед добавлением гидроксида калия.

Титрование оксида кальция в присутствии замаскированных гидроксидов железа и алюминия позволяет выполнить определение из анализируемого раствора пробы, приготовленного для фотометрического определения основных оксидов по 9.4.4, используя аликвотную часть объемом 50 или 100 см^3 при общем разведении 500 см^3. Индикацию конечной точки титрования осуществляют с использованием фотоэлектротитриметра. Титруют 0,005 М раствором трилона Б. Перед добавлением гидроксида калия к анализируемому раствору прибавляют 10 см^3 маскирующего реагента МР-2. Дальнейшие операции — по 10.2.3.1.

10.2.4.3 Титрование суммы оксидов кальция и магния с отделением гидроксидов железа и алюминия

Для анализа берут аликвотную часть объемом 50 см^3 или из мерной колбы вместимостью 250 см^3 (10.2.4.1), или из колбы после отделения кремнекислоты по 9.3.4, или из колбы после растворения отдельно взятой навески пробы массой 0,1 г по 10.2.4.2. Гидроксиды железа и алюминия отделяют по 10.2.4.1. К полученному фильтрату добавляют 50 см^3 аммиачного буферного раствора, пять—семь капель индикатора хрома темно-синего или 0,1 г индикатора эрихрома черного Т и титруют 0,05 М раствором трилона Б до перехода красной окраски соответственно в устойчивую сиреневую или синюю с зеленым оттенком.

10.2.4.4 Титрование суммы оксидов кальция и магния без отделения гидроксидов железа и алюминия

При визуальном титровании аликвотную часть раствора, полученного по 10.2.4.1 или 10.2.4.2, объемом 50 или 100 см^3 отбирают в коническую колбу вместимостью 500—750 см^3, разбавляют до 300 см^3 водой, прибавляют 10 см^3 маскирующего реагента МР-1, одну каплю индикатора метилового оранжевого и 7 см^3 раствора гидроксида калия, затем 20 см^3 аммиачного буферного раствора и 10 капель индикатора тимолфталексона. Темно-синий раствор титруют 0,005 М раствором трилона Б до неизменяющейся желтовато-серой окраски.

Определение с визуальным титрованием может быть также проведено в растворе, приготовленном из отдельной навески пробы по 10.2.4.2.

При использовании фототитриметра аликвотную часть объемом 50 см^3 анализируемого раствора помещают в стакан вместимостью 150 см^3, добавляют 10 см^3 раствора МР-2, пять капель индикатора фенолфталеина и 7 см^3 раствора гидроксида калия, затем прибавляют 20 см^3 аммиачного буферного раствора (появляется розовая окраска), добавляют семь капель индикатора тимолфталексона. Полученный раствор титруют 0,005 М раствором трилона Б на фототитриметре до остановки стрелки микроамперметра.

Аналогично титруют 50 см^3 холостого раствора.

Примечание — При анализе материалов, содержащих соединения марганца, для устранения помех от его четырехвалентного гидроксида в кислый раствор титруемой аликвотной части добавляют 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина, но при этом гидроксид марганца титруется вместе с суммой оксидов кальция и магния.

10.2.5 Обработка результатов

10.2.5.1 Обработка результатов при определении оксидов кальция и магния визуальным титрованием раствора, приготовленного из отдельной навески пробы по 10.2.4.2

Массовую долю оксида кальция в пробе X_{CaO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{CaO} = \frac{T^1_{CaO} \cdot (V_1 - V_{x1}) \cdot 100}{m}, \quad (21)$$

где T^1_{CaO} — титр раствора трилона Б № 1 по оксиду кальция, г/см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б № 1, пошедший на титрование оксида кальция в растворе пробы, см^3;

V_{x1} — объем раствора трилона Б № 1, пошедший на титрование оксида кальция в холостом растворе, см^3;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю оксида магния в пробе X_{MgO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{T^1_{MgO} \cdot \left[(V_2 - V_{x2}) - (V_1 - V_{x1})\right] \cdot 100}{m}, \quad (22)$$

где T^1_{MgO} — титр раствора трилона Б № 1 по оксиду магния, г/см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б № 1, пошедший на титрование суммы оксидов кальция и магния в растворе пробы, см^3;

V_{x2} — объем раствора трилона Б № 1, пошедший на титрование суммы оксидов кальция и магния в холостом растворе, см^3;

V_1, V_{x1}, m — см. пояснения к формуле (21).

Примечание — При титровании суммы оксидов кальция и магния во всем объеме раствора, приготовленного из отдельной навески пробы, объем титранта, пошедшего на титрование оксида кальция в этом растворе, вычисляют по результату титрования оксида кальция в таком же растворе пробы, приготовленном из другой навески, корректируя этот объем в соответствии с массами навесок.

10.2.5.2 Обработка результатов при определении оксидов кальция и магния из аликвотной части раствора пробы

Массовую долю оксида кальция в пробе X_{CaO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{CaO} = \frac{T_{CaO} \cdot (V_1 - V_{x1}) \cdot V_p \cdot 100}{V_a \cdot m}, \quad (23)$$

где T_{CaO} — титр использованного для титрования раствора трилона Б по оксиду кальция, равный T^1_{CaO} при титровании раствором трилона Б № 1 или T^2_{CaO} при тировании раствором трилона Б № 2, г/см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование оксида кальция в аликвотной части раствора пробы, см^3;

V_{x1} — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование оксида кальция в холостом растворе, см^3;

V_p — объем раствора, приготовленного из навески пробы, см^3;

V_a — объем аликвотной части раствора пробы, отобранной для титриметрического определения оксида кальция, см^3;

m — масса навески пробы, г.

Массовую долю оксида магния в пробе X_{MgO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{T_{MgO} \cdot \left[(V_2 - V_{x2}) - (V_1 - V_{x1})\right] \cdot V_p \cdot 100}{V_a \cdot m} - X_{MnO} \cdot 0{,}568, \quad (24)$$

где T_{MgO} — титр использованного для титрования раствора трилона Б по оксиду магния, равный T^1_{MgO} при титровании раствором трилона Б № 1 или T^2_{MgO} при тировании раствором трилона Б № 2, г/см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование суммы оксидов кальция и магния в аликвотной части раствора пробы, см^3;

V_{x2} — объем раствора трилона Б, пошедший на титрование суммы оксидов кальция и магния в холостом растворе, см^3;

X_{MnO} — массовая доля оксида марганца в пробе, определенная по разделу 17, %;

V_1, V_{x1}, V_p, V_a, m — см. экспликацию к формуле (23).

10.3 Фотоколориметрический метод определения оксида магния

10.3.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в щелочной среде окрашенного в оранжево-красный цвет адсорбционного соединения титанового желтого с гидроксидом магния.

10.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:3.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Метиловый красный (индикатор) по 8.2.2, раствор: 0,2 г индикатора растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Маскирующий реагент МР-2 по 10.2.2.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163: 0,5 г крахмала смешивают с 100 см^3 кипящей воды, кипятят 5 мин, фильтруют и охлаждают.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор массой концентрацией 0,1 г/см^3, нейтрализованный раствором гидроксида натрия массовой концентрацией 100 г/дм^3 по универсальной индикаторной бумаге.

Реагент желтый титановый: 0,2 г реагента растворяют в 100 см^3 воды, смешивают с раствором гидрохлорида гидроксиламина, нейтрализованным гидроксидом натрия. Смесь фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой, перемешивают и оставляют на 1 сут. Раствор годен в течение 1 мес.

Раствор хлористого кальция: 2 г СО состава известняка или карбоната кальция растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 и разбавляют водой до 250 см^3.

10.3.3 Подготовка к анализу

10.3.3.1 Приготовление градуировочных и холостого растворов

Используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.4.3.1, приняв навеску ОСО массой 0,15 г за основную, и рассчитывают относительно нее массовую долю оксида магния в процентах во всех остальных навесках.

Для приготовления холостого раствора 1 г смеси для сплавления растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 и разбавляют водой до 500 см^3.

10.3.3.2 Построение градуировочного графика

Используют шесть мерных колб вместимостью 100 см^3. В первую колбу помещают 25 см^3 холостого раствора, во все остальные — по 25 см^3 градуировочных растворов. В первую и вторую колбы добавляют по 1 см^3 раствора хлористого кальция. Во все шесть колб добавляют по 30 см^3 воды, 5 см^3 раствора МР-2, затем по 5 см^3 раствора крахмала, по 10 см^3 реагента титанового желтого и одну каплю индикатора метилового красного. Растворы нейтрализуют раствором гидроксида натрия до лимонно-желтого цвета и добавляют еще 10 см^3 раствора гидроксида натрия в избыток, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 5 мин растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя зеленый светофильтр с областью светопропускания при длине волны 530—536 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и вычисленным массам оксида магния в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

10.3.4 Проведение анализа

В две мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают: в одну — 25 см^3 анализируемого раствора по 10.2.4.1 или 9.4.4, в другую — 25 см^3 градуировочного раствора, приготовленного по 10.3.3.1, близкого по массовой доле оксида магния к анализируемому раствору. Затем в обе колбы добавляют по 30 см^3 воды и по 5 см^3 раствора МР-2. Дальнейшие операции — по 10.3.3.2.

При предполагаемой массовой доле оксида магния в анализируемой пробе менее 1 % или более 3 % определение выполняют либо из отдельной навески, либо варьируют аликвотной частью анализируемого раствора.

При предполагаемой массовой доле оксида кальция в анализируемой пробе менее 10 % к отобранной аликвотной части исходного раствора добавляют 1 см^3 раствора хлористого кальция.

10.3.5 Обработка результатов

Перед вычислением массовой доли оксида магния вводят поправку на изменение условий фотометрирования в соответствии с 4.23.

Массу оксида магния в фотометрируемом объеме находят по градуировочному графику и вычисляют массовую долю оксида магния в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида магния в пробе, выраженную в процентах, определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах», или находят по градуировочному уравнению. При отступлении от условий градуировки в части изменения навески, аликвотной части или разведения расчет проводят по формуле (8).

11 Определение оксидов железа (III), (II)

11.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 6.

Таблица 6 В процентах

Массовая доля оксида железа (III), (II)	σ_r	r
До 0,5 включ.	±0,02	0,03
Св. 0,5 до 1,0 »	±0,04	0,05
» 1,0 » 3,0 »	±0,10	0,15
» 3,0 » 10,0 »	±0,15	0,20
» 10,0 » 25,0 »	±0,20	0,30
» 25,0	±0,60	0,80

11.2 Комплексонометрический метод определения при массовой доле оксида железа (III), (II) более 1,0 %

11.2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения трехвалентного железа с сульфосалициловой кислотой и разрушении его трилоном Б при pH раствора 1–2 с образованием слабоокрашенного комплекса трилоната железа (III).

Присутствие в растворе оксидов кремния, алюминия, кальция и магния не мешают определению.

11.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Электропечь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор 1:1,5.

Трилон Б по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М): 18,62 г трилона Б растворяют в воде при слабом нагревании, охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки водой.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328 или калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478.

Сульфосалициловый индикатор: 10 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 50 см^3 воды, нейтрализуют раствором гидроксида натрия или калия до изменения красной окраски индикаторной бумаги конго на сиреневую и доливают до 100 см^3 водой.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Железо трехлористое 6-водное по ГОСТ 4147 или железоаммонийные квасцы по действующему на территории государства нормативному документу[1)], раствор молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М): 13,5 г трехлористого железа или 24,1 г железоаммонийных квасцов растворяют в 300 см^3 воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 8—10 см^3 соляной кислоты, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Метиловый красный (индикатор) по 8.2.2, раствор: 0,2 г индикатора растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-5359—88 «Аммоний железо III сульфат (1:1:2) 12-водный (квасцы железоаммонийные) чистый для анализа, чистый».

11.2.3 Подготовка к анализу

11.2.3.1 Установка титра 0,05 М раствора треххлористого железа по оксиду железа (III)

Установку титра проводят гравиметрическим методом в параллельных пробах (не менее трех). Для этого из раствора треххлористого железа, приготовленного по 11.2.2, отбирают аликвотную часть объемом 25 $см^3$, помещают ее в стакан вместимостью 100—150 $см^3$, разбавляют водой до 50—60 $см^3$, нагревают на плитке до температуры приблизительно 70—80 °С и осаждают гидроскид железа (III), прибавляя по каплям раствор аммиака в присутствии трех-четырех капель индикатора метилового красного до перехода окраски раствора в желтую. Затем стакан выдерживают в теплом месте 3—5 мин, отфильтровывают осадок гидроксида железа (III) через фильтр «красная лента» и промывают его на фильтре 10—12 раз горячим раствором азотнокислого аммония до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок вместе с фильтром переносят в тигель, подсушивают и обугливают фильтр на электроплитке, а затем прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 20—25 мин до постоянной массы. Титр раствора треххлористого железа a, г/$см^3$, вычисляют по формуле

$$a = \frac{m_{ср}}{25}, \tag{25}$$

где $m_{ср}$ — среднее арифметическое значение массы прокаленного осадка, г;

25 — аликвотная часть раствора треххлористого железа, $см^3$.

11.2.3.2 Установка титра раствора трилона Б молярной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ (0,05 М) по оксиду железа (III)

В три конические колбы вместимостью 250—300 $см^3$ отбирают по 20 $см^3$ раствора треххлористого железа, разбавляют водой до 100 $см^3$ и нагревают до температуры приблизительно 50 °С. К нагретому раствору добавляют шесть-семь капель сульфосалицилового индикатора и титрируют раствором трилона Б до исчезновения фиолетовой окраски сульфосалицилата железа.

Титр раствора трилона Б 0,05 М по оксиду железа $T_{Fe_2O_3}$, г/$см^3$, вычисляют по формуле

$$T_{Fe_2O_3} = \frac{20 \cdot a}{V_{ср}}, \tag{26}$$

где a — титр раствора треххлористого железа, установленный по 11.2.3.1, г/$см^3$;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема 0,05 М раствора трилона Б, пошедшего на титрование треххлористого железа, $см^3$;

20 — объем раствора треххлористого железа, взятый для титрования, $см^3$.

11.2.4 Проведение анализа

Навеску анализируемого материала массой 0,2 г сплавляют в платиновом тигле с 2 г смеси для сплавления при 1000 °С в течение 3—5 мин. Плав растворяют в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты.

При анализе материалов, растворяющихся в соляной кислоте без остатка, навеску материала помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 $см^3$, содержащую 15—20 $см^3$ воды, приливают 5—7 $см^3$ соляной кислоты и осторожно нагревают на плитке до полного разложения навески.

При любом способе разложения навески к раствору добавляют семь—десять капель азотной кислоты, разбавляют водой до 100 $см^3$ и нагревают до слабого кипения. После кипячения в течение 1—2 мин раствор нейтрализуют раствором аммиака до красной окраски бумаги конго, затем добавляют по каплям раствор соляной кислоты до изменения окраски индикаторной бумаги на сиреневую, после чего добавляют восемь-десять капель избытка той же кислоты и титруют горячий раствор трилоном Б в присутствии шести-семи капель сульфосалицилового индикатора до исчезновения фиолетовой окраски раствора. Оттитрованный раствор сохраняют для определения оксида алюминия. Определение можно также вести из аликвотной части объемом 100 $см^3$, отобранной из раствора после определения оксида кремния по 9.4.4.

11.2.5 Обработка результатов

Массовую долю оксида железа (III) в пробах, содержащих только трехвалентное железо, $X_{Fe_2O_3}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{Fe_2O_3} = \frac{V \cdot T_{Fe_2O_3} \cdot 100}{m}, \tag{27}$$

где V — объем 0,05 М раствора трилона Б, пошедший на титрование, $см^3$;

$T_{Fe_2O_3}$ — титр 0,05 М раствора трилона Б по оксиду железа (III), определяемый по 11.2.3.2, г/$см^3$;

m — масса навески пробы, г.

При анализе материалов, содержащих двух- и трехвалентное железо, массовую долю оксида железа (III) вычисляют, внося поправку на железо (II) по формуле

$$X_{Fe_2O_3} = X_{Fe_2O_3} - X_{FeO} \cdot 1{,}1114, \quad (28)$$

где X_{FeO} — массовая доля оксида железа (II), определяемая по 11.6, %;

1,1114 — коэффициент пересчета массовой доли оксида железа (II) на оксид железа (III).

При анализе материалов, содержащих только оксид железа (II), его массовую долю в пробе X_{FeO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{FeO} = X_{Fe_2O_3} \cdot 0{,}891, \quad (29)$$

где 0,891 — коэффициент пересчета массовой доли оксида железа (III) на оксид железа (II).

11.3 Фотоколориметрический метод определения с сульфосалициловой кислотой при массовой доле оксида железа (III) до 10,0 %

11.3.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в аммиачной среде желтого комплекса трисульфосалицилата железа при использовании сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя.

11.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:1 и 1:3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478, раствор массовой концентрацией 250 г/дм^3.

Оксид железа (III) по действующему на территории государства нормативному документу[1)], высушенный при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

11.3.3 Подготовка к анализу

11.3.3.1 Приготовление стандартных, градуировочных и холостого растворов

Для приготовления стандартного раствора оксида железа (III) (раствора А) навеску оксида железа массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 и, покрыв колбу часовым стеклом, нагревают при умеренном кипении до полного растворения навески. Затем раствор охлаждают, переводят количественно в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация оксида железа (III) в растворе А — 0,1 мг/см^3.

Из раствора А готовят рабочий стандартный раствор оксида железа (III) (раствор Б), для чего отбирают пипеткой 50 см^3 раствора А, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:3, доводят до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация оксида железа (III) в растворе Б — 0,02 мг/см^3.

Для приготовления холостого раствора 1,5 г смеси для сплавления расплавляют, дают остыть, растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты 1:3, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят полученный раствор до метки водой и перемешивают.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из ОСО сырьевой смеси по 9.4.3.1, массовую долю оксида железа (III) в них рассчитывают относительно навески 0,15 г, которую принимают за основную.

11.3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают 2; 5; 10; 15 и 25 см^3 раствора Б, что соответствует 0,04; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50 мг оксида железа (III). Добавляют в первые четыре колбы соответственно 23; 20; 15 и 10 см^3 холостого раствора и во все колбы — по 15 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты. Затем по каплям прибавляют раствор аммиака до получения устойчивого желтого окрашивания раствора и еще 5 см^3 в избыток.

Растворы в колбах доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученных градуировочных растворов, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 420—450 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм относительно дистиллированной воды.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-1418—78 «Железо (3) окись (железо окись, железо трехокись) марки ОСЧ 2-4».

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида железа (III) в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из ОСО сырьевой смеси по 9.4.3.1, отбирают в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ по 25 $см^3$ каждого градуировочного раствора.

Для расширения диапазона определяемых содержаний оксида железа (III) допускается для последних трех градуировочных растворов использовать аликвотные части по 50 $см^3$.

К отобранным аликвотным частям градуировочных растворов, приготовленных из ОСО, добавляют по 15 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты. Дальнейшие операции выполняют аналогично изложенному выше для растворов, приготовленных из раствора Б.

11.3.4 Проведение анализа

Для определения массовой доли оксида железа (III) в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают 25 $см^3$ анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4, и далее поступают так же, как описано в 11.3.3.2.

11.3.5 Обработка результатов

Массу оксида железа (III) в фотометрируемом объеме раствора пробы в миллиграммах находят по соответствующему градуировочному графику и вычисляют массовую долю оксида железа (III) в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида железа (III) в пробе, выраженную в процентах, определяют по градуировочному графику, простроенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в пробе (образце), %» или вычисляют по градуировочному уравнению. При отступлении от условий градуировки в отношении таких параметров как навеска, объем приготовленного раствора или объем аликвотной части для приготовления фотометрируемого раствора значение массовой доли оксида железа (III) в пробе, найденное по градуировочному графику или уравнению, корректируют по формуле (8).

11.4 Фотоколориметрический метод определения с роданидом аммония при массовой доле оксида железа (III) до 10,0 %

11.4.1 Сущность метода

Метод основан на образовании красного комплексного соединения роданида железа при использовании в качестве комплексообразователя роданистого калия или аммония.

11.4.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор молярной концентрацией эквивалента вещества 4 моль/$дм^3$ (4 N): 276 $см^3$ азотной кислоты разбавляют водой до 1 $дм^3$.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор массовой концентрацией 250 г/$дм^3$ или калий роданистый по ГОСТ 4139, раствор массовой концентрацией 300 г/$дм^3$.

Оксид железа (III) по 11.3.2, высушенный при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы.

11.4.3 Подготовка к анализу

11.4.3.1 Приготовление стандартных, градуировочных и холостого растворов выполняют по 11.3.3.1.

11.4.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают 1,0; 2,5; 5,0; 10 и 15 $см^3$ раствора Б, что соответствует 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 и 0,30 мг оксида железа (III), а затем добавляют соответственно 24; 22; 20; 15 и 10 $см^3$ холостого раствора, приготовленного по 11.3.3.1. В колбы добавляют по 10 $см^3$ раствора азотной кислоты и 10 $см^3$ раствора роданида аммония или калия, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают. Учитывая недостаточную стойкость роданистого железа, растворы фотометрируют непосредственно после их приготовления, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 420—450 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида железа (III) в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

При использовании градуировочных растворов, приготовленных из ОСО сырьевой смеси по 9.4.3.1, для построения градуировочного графика отбирают в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ по 25 $см^3$ каждого градуировочного раствора.

Для расширения диапазона определяемых содержаний оксида железа (III) для первого раствора используют аликвотную часть 10 см^3, а для градуировочного раствора, содержащего 0,15 г образца, аликвотную часть 50 см^3. Во все колбы добавляют по 10 см^3 раствора азотной кислоты. Дальнейшие операции выполняют аналогично изложенному выше для градуировочных растворов, приготовленных из раствора Б.

11.4.4 Проведение анализа

Для определения массовой доли оксида железа (III) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 25 см^3 анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4, и далее поступают так же, как указано в 11.4.3.2.

11.4.5 Обработка результатов — по 11.3.5.

11.5 Фотоколориметрический метод определения с ортофенантролином при массовой доле оксида железа (III) до 3,0 %

11.5.1 Сущность метода

Метод основан на предварительном восстановлении трехвалентного железа гидрохлоридом гидроксиламина и образовании двухвалентными ионами железа с ортофенантролином оранжево-красного комплекса.

11.5.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и раствор 1:1.

Ортофенантролин (1,10-фенантролин): 1,0 г ортофенантролина растворяют в 100 см^3 раствора уксусной кислоты 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Универсальная индикаторная бумага по действующему на территории государства нормативному документу[1)].

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор массовой концентрацией 500 г/дм^3 (далее — буферный раствор).

Оксид железа (III) по 11.3.2, высушенный при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

11.5.3 Подготовка к анализу

11.5.3.1 Приготовление стандартных, градуировочных и холостого растворов выполняют по 11.3.3.1.

11.5.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 50 см^3 приливают 1; 2,5; 5; 10; 15 см^3 раствора Б, что соответствует 0,02; 0,05; 0,10; 0,20 и 0,30 мг оксида железа (III).

Поочередно во все колбы добавляют соответственно 24; 22; 20; 15 и 10 см^3 холостого раствора и по 2 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина.

Затем приливают буферный раствор до установления pH 3,5 (по универсальной индикаторной бумаге).

Для определения объема буферного раствора, который необходимо добавить в градуировочные растворы, отбирают аликвотную часть раствора Б объемом 10 см^3 и добавляют к ней буферный раствор в количестве, необходимом для получения требуемого pH. Для аликвотных частей 1; 2,5; 5 и 15 см^3 раствора Б необходимое количество буферного раствора определяют пропорциональным расчетом.

Далее в каждую колбу приливают по 5 см^3 раствора ортофенантролина, доводят до метки водой, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 400—500 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида железа (III) в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

11.5.4 Проведение анализа

Для определения массовой доли оксида железа (III) в мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают 25 см^3 анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4, добавляют 2 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина и далее поступают так же, как указано в 11.5.3.2.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-1181—89 «Бумага индикаторная универсальная для определения РН 1-10 и 7-14».

При определении массовой доли оксида железа (III) в белом портландцементе навеску образца массой 0,5 г сплавляют с 2 г смеси для сплавления, плав растворяют в 30—40 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:3, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Раствор для фотометрирования готовят из аликвотной части 25—50 $см^3$ и измеряют его оптическую плотность как изложено в 11.5.3.2.

11.5.5 Обработка результатов — по 11.3.5.

11.6 Перманганатный метод определения при массовой доле оксида железа (II) до 10,0 %

11.6.1 Сущность метода

Метод основан на кислотном разложении пробы в токе углекислого газа и последующем титровании оксида железа (II) перманганатом калия.

11.6.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1:4.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 или стандарт-титр, раствор молярной концентрацией вещества-эквивалента 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 N).

Натрий углекислый по ГОСТ 83, плавленый: соду помещают в платиновую чашку или тигель и выдерживают в муфельной печи 5—8 мин при температуре от 850 °С до 900 °С, охлаждают, разбивают на кусочки, хранят в закрытом бюксе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Углекислый газ: получают в аппарате Киппа действием раствора соляной кислоты на мраморную крошку или используют углекислый газ из баллона.

Клапан Бунзена: изготовляют из отрезка толстостенной резиновой трубки длиной 50 мм. Один конец трубки плотно закрывают резиновой пробкой, либо заливают резиновым клеем. Другой конец надевают на стеклянную трубку. Лезвием бритвы вдоль резиновой трубки делают прорезь (щель) длиной 15—20 мм.

11.6.3 Проведение анализа

11.6.3.1 В коническую колбу вместимостью 250—500 $см^3$ приливают 100 $см^3$ раствора серной кислоты, закрывают колбу пробкой с двумя отверстиями, в которые вставлены стеклянные трубки, согнутые под прямым углом. Одна из трубок (по ходу газа) доходит до дна колбы, вторая кончается под пробкой. Длинную трубку присоединяют к аппарату Киппа с углекислым газом, открывают кран и пропускают углекислый газ 3—5 мин.

При отсутствии аппарата Киппа в коническую колбу с раствором серной кислоты помещают несколько кусочков плавленой соды и закрывают колбу резиновой пробкой с клапаном Бунзена.

Затем, независимо от способа получения углекислого газа, приоткрыв пробку, быстро помещают в колбу навеску свежеизмельченного клинкера или цемента массой 1,0—1,5 г в кальке или папиросной бумаге, не прекращая тока газа. Содержимое колбы кипятят 15 мин, пропуская все время ток углекислого газа. Затем колбу снимают с плитки, охлаждают, после чего отсоединяют от прибора Киппа, прибавляют в колбу 100 $см^3$ свежепрокипяченной и охлажденной до комнатной температуры воды и титруют 0,1 N раствором марганцовокислого калия до розовой окраски, не исчезающей в течение 20—30 с.

11.6.3.2 Материалы, не растворяющиеся в серной кислоте без остатка, разлагают в смеси фтористоводородной и серной кислот.

Навеску свежеизмельченного материала массой 0,5—1,0 г помещают в большой платиновый тигель, смачивают водой, прибавляют 10 $см^3$ раствора серной кислоты, доливают до половины объема тигля горячую свежепрокипяченую воду, закрывают тигель крышкой с отверстием, в которое вставлена стеклянная трубка от аппарата Киппа, пропускают углекислый газ. Тигель нагревают на песчаной бане, пропуская углекислый газ до начала кипения жидкости. Затем прекращают подачу углекислого газа (отсоединяют от прибора), снимают крышку с отверстием и быстро прибавляют 7 $см^3$ фтористоводородной кислоты.

Тигель плотно закрывают крышкой без отверстия и осторожно нагревают до появления белых паров, после чего содержимое в тигле кипятят 10 мин.

Затем тигель переносят в стакан вместимостью 400—500 $см^3$, прибавляют 150 $см^3$ свежепрокипяченой и охлажденной до комнатной температуры воды, 5 $см^3$ серной кислоты и быстро титруют, как описано в 11.6.3.1.

11.6.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида железа (II) X_{FeO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{FeO} = \frac{V \cdot 0{,}007184 \cdot 100}{m}, \quad (30)$$

где V — объем раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование, см^3;

0,007184 — количество оксида железа (II), соответствующее 1 см^3 точно 0,1 N раствора марганцовокислого калия, г;

m — масса навески пробы, г.

12 Определение оксида алюминия

12.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 7.

Таблица 7 В процентах

Массовая доля оксида алюминия	σ_r	r
До 1 включ.	±0,05	0,07
Св. 1 до 3 »	±0,10	0,15
» 3 » 7 »	±0,15	0,20
» 7 » 20 »	±0,20	0,30
» 20 » 70 »	±0,30	0,40
» 70	±0,40	0,50

12.2 Объемный комплексонометрический метод

12.2.1 Сущность метода

Метод основан на добавлении заведомого избытка раствора трилона Б в раствор после определения оксида железа по 11.2.4 с целью образования при pH 2—3 комплексного соединения трилона Б с алюминием и последующем титровании не прореагировавшего с алюминием трилона Б раствором хлорида железа при pH 4,8—5,0.

Присутствующие в растворе после определения оксида железа трилонат железа, не разрушающийся при pH раствора 4,8—5,0, а также ионы кремния, кальция, магния, серы не препятствуют определению оксида алюминия.

12.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор 1:1,5.

Трилон Б по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М): готовят по 10.2.2.

Кислота сульфосалициловая 2-водная по ГОСТ 4478.

Сульфосалициловый индикатор по 11.2.2.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328 или калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, ледяная или массовой концентрацией 800 г/дм^3.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199 или безводный (плавленый).

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Железо трехххлористое 6-водное по ГОСТ 4147 или железоаммонийные квасцы, раствор массовой концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М) по 11.2.2.

Квасцы алюмокалиевые по ГОСТ 4329, раствор молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М): 16 г квасцов растворяют в 300 см^3 воды, фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 9 см^3 соляной кислоты, разбавляют водой до метки, перемешивают.

Ацетатный буферный раствор по ГОСТ 4919.2 с pH 4,8—5,0: 165 г плавленого уксуснокислого натрия или 270 г натрия уксуснокислого 3-водного растворяют в 300—400 см^3 воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 60 см^3 ледяной или 75 см^3 уксусной кислоты массовой концентрацией 800 г/дм^3 и доливают до 1 дм^3 водой.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Метиловый красный (индикатор) по 8.2.2, спиртовой раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3 в этиловом спирте.

12.2.3 Подготовка к анализу

12.2.3.1 Установка титра (0,05 М) раствора алюмокалиевых квасцов в расчете на оксид алюминия

По 25 см^3 раствора алюмокалиевых квасцов помещают в три стакана вместимостью 150 см^3, разбавляют водой до объема 100 см^3, добавляют две-три капли раствора метилового красного и двукратно осаждают гидроксид алюминия, приливая при перемешивании раствор аммиака до перехода окраски раствора от красной к желтой.

Выпавший осадок фильтруют и прокаливают при температуре 1100 °С до постоянной массы.

Титр раствора алюмокалиевых квасцов в расчете на оксид алюминия δ, г/см^3, вычисляют по формуле

$$\delta = \frac{m_{ср}}{25}, \quad (31)$$

где $m_{ср}$ — среднее арифметическое значение массы прокаленного осадка оксида алюминия, г;

25 — объем аликвотной части раствора алюмокалиевых квасцов, см^3.

12.2.3.2 Установка титра (0,05 М) раствора трилона Б по оксиду алюминия

Предварительно устанавливают соотношение объемов 0,05 М раствора трилона Б и 0,05 М раствора треххлористого железа, содержащих эквивалентные количества реагентов. Для этого приливают из бюретки в три конические колбы вместимостью 250—300 см^3 по 10 см^3 раствора трилона Б, разбавляют водой до объема 100 см^3, добавляют 10 см^3 ацетатного буферного раствора, шесть-семь капель сульфосалицилового индикатора и титруют раствором треххлористого железа до появления золотисто-оранжевой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Коэффициент, выражающий объемное соотношение между концентрациями растворов трилона Б и треххлористого железа, K, вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V_{ср}}, \quad (32)$$

где $V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объемов раствора треххлористого железа, пошедших на титрование 10 см^3 раствора трилона Б, см^3.

Титр 0,05 М раствора трилона Б для определения оксида алюминия устанавливают следующим образом. В три конические колбы вместимостью 250—300 см^3 приливают из бюретки по 20 см^3 титрованного раствора алюмокалиевых квасцов, разбавляют водой до объема 100 см^3, нейтрализуют раствором аммиака до перехода окраски индикаторной бумаги конго в красный. Затем по каплям добавляют раствор соляной кислоты до изменения цвета индикаторной бумаги конго в сиреневую и еще восемь—десять капель избытка той же кислоты. К полученному раствору добавляют 25 см^3 раствора трилона Б, нагревают до кипения, прибавляют 10 см^3 ацетатного буферного раствора, шесть-семь капель сульфосалицилового индикатора, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором хлористого железа до появления золотисто-оранжевой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

Титр 0,05 М раствора трилона Б по оксиду алюминия $T_{Al_2O_3}$, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T_{Al_2O_3} = \frac{20 \cdot \delta}{25 - KV_{ср}}, \quad (33)$$

где 20 — объем титрованного раствора алюмокалиевых квасцов, см^3;

25 — объем 0,05 М раствора трилона Б, заранее добавленный к титрованному раствору алюмокалиевых квасцов, см^3;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема раствора треххлористого железа, пошедшего на обратное титрование, см^3.

12.2.4 Проведение анализа

К раствору анализируемой пробы после определения оксида железа (III) по 11.2.4 добавляют такое количество 0,05 М раствора трилона Б, чтобы хватило на полное связывание предполагаемого

количества оксида алюминия в комплекс и остался избыток около 10 см^3. Количество добавляемого раствора трилона Б C, см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot X'_{Al_2O_3}}{T_{Al_2O_3} \cdot 100} + 10, \quad (34)$$

где m — масса навески пробы, г;

$X'_{Al_2O_3}$ — предполагаемая массовая доля оксида алюминия в материале пробы, %;

10 — избыток раствора 0,05 М трилона Б, см^3.

После добавления раствора трилона Б анализируемый раствор нагревают и доводят до кипения, прибавляют 10 см^3 ацетатного буферного раствора, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором треххлористого железа до появления золотисто-оранжевого окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин.

Примечание — В материалах, не содержащих оксид железа, оксид алюминия определяется из отдельной навески массой 0,05—0,20 г в зависимости от концентрации или из аликвотной части фильтрата после отделения оксида кремния желатином по 9.3.3. Разрешается также определять оксиды железа и алюминия, используя осадок гидроксидов, полученный по 9.2.3 после его растворения в соляной кислоте.

12.2.5 Обработка результатов

Массовую долю оксида алюминия $X_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{Al_2O_3} = \frac{(C - KV) \cdot T_{Al_2O_3} \cdot 100}{m} - 0{,}638 \cdot X_{TiO_2}, \quad (35)$$

где V — объем раствора треххлористого железа, пошедший на обратное титрование, см^3;

m — масса навески пробы, г;

X_{TiO_2} — массовая доля оксида титана в пробе, определенная по разделу 13, %.

12.3 Прямой фотоколориметрический метод

12.3.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет комплексного соединения иона алюминия с алюминоном при pH раствора 4,5–4,8.

12.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

pH-метр или иономер.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199 или безводный по действующему на территории государства нормативному документу[1)].

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, ледяная.

Кислота аскорбиновая пищевая, раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3: 0,2 г кислоты растворяют в 100 см^3 воды. Раствор годен 2-3 сут.

Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты), раствор массовой концентрацией 1 г/дм^3: 1 г алюминона растворяют в 100 см^3 воды с последующим разведением водой до 1 дм^3. Раствор тщательно перемешивают, выдерживают в течение 4-5 сут в темном месте, хранят в сосуде из темного стекла.

Ацетатный буферный раствор по ГОСТ 4919.2 с pH 5,2–5,3: 100 г натрия уксуснокислого безводного или 166 г 3-водного растворяют в 300 см^3 воды, фильтруют и разбавляют водой до 950 см^3, добавляют 15 см^3 ледяной уксусной кислоты, перемешивают и проверяют pH раствора на иономере или pH-метре; при значении pH менее 5,2 добавляют по каплям раствор гидроксида натрия, при pH более 5,3 — несколько капель уксусной кислоты.

12.3.3 Подготовка к анализу

12.3.3.1 Приготовление градуировочных растворов

Используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.4.3.1, приняв навеску ОСО массой 0,15 г за основную и рассчитывают относительно нее массовую долю оксида алюминия в процентах во всех остальных навесках.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-246—84 «Натрий уксуснокислый плавленый. Натрий ацетат чистый».

12.3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 50 $см^3$ приливают соответственно по 5 $см^3$ каждого градуировочного раствора, добавляют по 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и по 5 $см^3$ раствора алюминона, затем добавляют по 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, разбавляют до метки водой, перемешивают и после 15 мин выстаивания фотометрируют растворы относительно дистиллированной воды, используя зеленый светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 530—536 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По полученным результатам измерения оптической плотности и известной массе оксида алюминия в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

12.3.4 Проведение анализа

Для определения массовой доли оксида алюминия в две мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ отбирают: в одну — 5 $см^3$ анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4; в другую — 5 $см^3$ градуировочного раствора, приготовленного по 12.3.3.1, близкого по массовой доле элемента к анализируемой пробе. Затем в обе колбы приливают по 1 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и по 5 $см^3$ раствора алюминона. Дальнейшие операции — по 12.3.3.2.

С целью строгого сохранения кислотности фотометрируемых растворов в случае изменения условий фотометрирования анализируемых растворов по сравнению с условиями градуирования проводят следующие операции:

- при уменьшении разведения анализируемого раствора уменьшают пропорционально количество раствора соляной кислоты, используемой для растворения сплавленной по 9.4.4 навески пробы;
- при уменьшении аликвотной части анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4, восполняют ее до объема 5 $см^3$ холостым раствором, приготовленным по 10.3.3.1;
- при увеличении аликвотной части анализируемого раствора часть раствора, превышающую объем 5 $см^3$, нейтрализуют отдельно титрованием раствором гидроксида натрия и пошедшее на нейтрализацию количество раствора гидроксида натрия добавляют к отобранной аликвотной части анализируемого раствора при проведении анализа;
- при проведении анализа железосодержащих материалов (пиритные огарки, железосодержащие шлаки, золы, известняково-огарочные сырьевые смеси и т.п.), где массовая доля оксида железа превышает 10 %, рекомендуется определение оксида алюминия проводить из отдельной навески, массой не более 0,1 г, и к отобранной аликвотной части добавлять 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты.

12.3.5 Обработка результатов

При измерении оптической плотности анализируемых растворов вводят поправку на изменение условий фотометрирования в соответствии с 4.23.

Массу оксида алюминия в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют массовую долю элемента в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида алюминия в пробе, выраженную в процентах, определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в образце в процентах» или находят по градуировочному уравнению. При отступлении от условий градуировки в части изменения навески, аликвотной части или разведения расчет проводят по формуле (8).

12.4 Дифференциальный фотометрический метод

12.4.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности красного комплекса иона алюминия с алюминоном в анализируемом растворе относительно обусловленной оптической плотности аналогичным образом полученного раствора стандартного образца.

12.4.2 Аппаратура и реактивы — по 12.3.2.

12.4.3 Подготовка к анализу

12.4.3.1 Приготовление градуировочных растворов

Используют градуировочные растворы, приготовленные по 9.5.3.1, приняв навеску ОСО массой 0,10 г за основную, и рассчитывают относительно нее массовую долю оксида алюминия в процентах во всех остальных навесках.

12.4.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 50 $см^3$ приливают соответственно по 5 $см^3$ каждого градуировочного раствора, добавляют по 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и по 5 $см^3$ раствора алюминона, затем добавляют по 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, разбавляют до метки водой, перемешива-

ют и полученные растворы для развития окраски оставляют на 3 ч. Затем растворы фотометрируют в соответствии с 12.3.3.2 относительно основного градуировочного раствора, при этом оптический ноль фотометрического прибора по шкале поглощения в зависимости от чувствительности устанавливают по этому градуировочному раствору в интервале оптической плотности 0,250—0,300.

По полученным значениям относительных оптических плотностей и соответствующих им массам оксида алюминия в градуировочных растворах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

12.4.4 Проведение анализа

Для определения массовой доли оксида алюминия в две мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ отбирают: в одну — 5 $см^3$ анализируемого раствора, приготовленного по 9.5.4; в другую — 5 $см^3$ основного градуировочного раствора, приготовленного по 9.5.3.1. Затем в обе колбы приливают по 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты.

Дальнейшие операции — по 12.4.3.2.

С целью строгого сохранения кислотности фотометрируемых растворов в случае изменения условий фотометрирования по сравнению с условиями градуировки поступают, как описано в 12.3.4.

12.4.5 Обработка результатов — по 12.3.5 (без введения поправки).

13 Определение оксида титана (IV)

13.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 8.

Таблица 8 В процентах

Массовая доля оксида титана	σ_r	r
До 0,5 включ.	±0,04	0,06
Св. 0,5 до 1,5 »	±0,07	0,10
» 1,5 » 5,0 »	±0,20	0,30

13.2 Фотоколориметрический метод с перекисью водорода

13.2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в сернокислой среде окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с перекисью водорода.

13.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Сушильный шкаф.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Смесь для сплавления по 15.2.2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор 1:20.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор 1:10.

Титана (IV) оксид.

13.2.3 Подготовка к анализу

13.2.3.1 Приготовление стандартного раствора

Навеску оксида титана (IV) массой 0,05 г сплавляют в платиновом тигле с 1 г смеси для сплавления по 9.4.2 при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 10 мин. Плав растворяют в 100 $см^3$ раствора соляной кислоты, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация стандартного раствора оксида титана — 0,1 мг/$см^3$.

13.2.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ приливают 2,5; 5; 10; 15; 20 $см^3$ стандартного раствора, что соответствует 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 мг оксида титана.

В каждую колбу добавляют по 10 см^3 раствора соляной кислоты, три—пять капель ортофосфорной кислоты, доводят объем примерно до 50 см^3 водой и добавляют по 3 см^3 раствора перекиси водорода, доливают до метки раствором серной кислоты, тщательно перемешивают и фотометрируют полученные градуировочные растворы относительно дистиллированной воды, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 420–450 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

По полученным результатам определений оптической плотности и известной массе оксида титана в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

13.2.4 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 2 г смеси для сплавления по 9.4.2 и сплавляют при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 5 мин для цемента, клинкера, доменного шлака, цементной сырьевой смеси или 15—20 мин для других материалов. Плав обрабатывают 50 см^3 раствора соляной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки раствором серной кислоты и перемешивают.

Из полученного раствора отбирают аликвотную часть объемом 25—50 см^3 в зависимости от предполагаемой массовой доли оксида титана в анализируемой пробе и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 3 см^3 перекиси водорода, доливают до метки раствором серной кислоты, перемешивают и фотометрируют по 13.2.3.2.

Разложение навески пробы допускается проводить со смесью для сплавления по 15.2.2. Полученный при этом раствор используют далее для определения массовой доли оксидов натрия и калия.

13.2.5 Обработка результатов

Массу оксида титана (IV) в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента по формуле (7).

13.3 Фотоколориметрический метод с диантипирилметаном

13.3.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения титана с диантипирилметаном.

13.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Сушильный шкаф.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:3 и раствор молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М): 80 см^3 кислоты разбавляют в 1 дм^3 воды.

Кислота аскорбиновая пищевая, раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3: 0,2 г кислоты растворяют в 100 см^3 воды. Раствор годен 2—3 сут.

Диантипирилметан по действующему на территории государства нормативному документу[1)], раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3: 50 г диантипирилметана растворяют в 1 дм^3 1 М раствора соляной кислоты.

Титана (IV) оксид.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3.

13.3.3 Подготовка к анализу

13.3.3.1 Приготовление стандартного раствора — по 13.2.3.1.

13.3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают 1; 2; 3; 4; 5 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мг оксида титана (IV), добавляют в каждую колбу по 10 см^3 раствора соляной кислоты, две капли раствора сернокислой меди, 10 см^3 аскорбиновой кислоты, 25 см^3 воды, 5 см^3 раствора диантипирилметана доливают до метки водой, перемешивают и оставляют на 45 мин. Полученные градуировочные растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя синий светофильтр с областью светопропускания при длине волны 380—420 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

По полученным результатам определений оптической плотности и известной массе оксида титана в фотометрируемых объемах строят градуировочный график.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-3835-77 «Диантипирилметан (4,4-метиленбис) 2,3-ДИМЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-3-ПИРАЗОЛИН-5-ОН); 4,4-метилендиантипирин, чистый для анализа».

13.3.4 Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 50 см^3 анализируемого раствора, приготовленного по 9.4.4, добавляют две капли раствора сернокислой меди. Дальнейшие операции — по 13.3.3.2.

13.3.5 Обработка результатов — по 13.2.5.

14 Определение оксида серы (VI) и сульфидной серы (S^{-2})

14.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 9.

Таблица 9 — В процентах

Массовая доля оксида серы	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,04	0,06
Св. 1,0 до 5,0 »	±0,10	0,15
» 5,0 » 10,0 »	±0,15	0,21
» 10,0 » 17,0 »	±0,20	0,30
» 17,0 » 30,0 »	±0,30	0,40
» 30,0 » 46,0 »	±0,40	0,60
» 46,0	±0,55	0,75

14.2 Гравиметрический метод

14.2.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении в солянокислой среде сульфат-ионов избытком хлористого бария и нахождении массовой доли оксида серы (VI) в пробе по массе выделенного осадка сульфата бария.

14.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:3 и 1:9.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор массовой концентрацией 40 г/дм^3.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор 1:1,5.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Метиловый красный (индикатор) по 8.2.2, спиртовой раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3 в этиловом спирте.

14.2.3 Проведение анализа

При анализе растворимых в соляной кислоте материалов навеску пробы массой 0,5 г обрабатывают 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 400 см^3. Содержимое стакана нагревают и кипятят на плитке 3—5 мин до полного разложения навески. Горячий раствор фильтруют через фильтр «белая лента». Осадок промывают восемь—десять раз горячей водой и отбрасывают.

При массовой доле оксида серы (VI) более 5 % навеску уменьшают пропорционально увеличению массовой доли элемента.

При анализе нерастворимых в соляной кислоте материалов навеску пробы массой 0,5 г сплавляют в закрытом крышкой платиновом тигле с 2 г смеси для сплавления при температуре от 950 °С до 1000 °С в течение 3—5 мин. Плав растворяют в 40—50 см^3 подогретого до температуры 50 °С — 60 °С раствора соляной кислоты 1:3.

В гипсоглиноземистом цементе навеску пробы массой 0,25 г обрабатывают 75 см^3 раствора соляной кислоты 1:9 в стакане вместимостью 400 см^3. Содержимое стакана кипятят на плитке 3—5 мин до полного разложения навески, добавляют три-четыре капли метилового красного, раствор аммиака до пожелтения раствора, 20 см^3 углекислого аммония (для осаждения гидроксида и карбоната кальция) и еще 10 см^3 аммиака. Стакан помещают на несколько минут в теплое место до просветления жидкости

над осадком, после чего фильтруют через двойной плотный фильтр «синяя лента». Осадок промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора и отбрасывают. Фильтрат объемом 250—300 $см^3$ подкисляют соляной кислотой (осторожно, под часовым стеклом) до появления розового окрашивания и нагревают на электроплитке до полного прекращения выделения пузырьков углекислого газа.

Затем при любом способе разложения навески раствор или фильтрат разбавляют водой до объема не менее 300 $см^3$ и нейтрализуют раствором аммиака до появления легкой мути, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты. К прозрачному раствору прибавляют еще 2 $см^3$ соляной кислоты, нагревают раствор до кипения и при помешивании приливают 25 $см^3$ кипящего раствора хлористого бария. Раствор кипятят на плитке в течение 5 мин при постоянном помешивании и оставляют до просветления жидкости над выпавшим осадком (не менее чем на 12 ч). Прозрачный раствор над осадком испытывают на полноту осаждения, прибавляя к нему несколько капель раствора $BaCl_2$, и затем фильтруют через двойной плотный фильтр «синяя лента». Осадок промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок с фильтром переносят в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, слегка подсушивают на плитке, озоляют и прокаливают в муфельной печи в течение 20—30 мин при температуре от 800 °С до 850 °С. Тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы.

При анализе материалов, содержащих сульфатную (S^{+6}) и сульфидную (S^{-2}) серу, с целью их дифференцированного определения анализ проводят следующим образом:

- определяют оксид серы (VI) после растворения навески в соляной кислоте, при этом сульфидная сера в виде сероводорода улетучивается и в растворе определяют серу (VI), как изложено выше. Серу (VI) без учета сульфидной серы можно также определять катионитовым методом по 14.3;
- определяют общий оксид серы после разложения навески со смесью для сплавления, при этом сульфидная сера полностью окисляется до шестивалентного состояния и массовую долю общего оксида серы (VI) определяют, как изложено выше.

14.2.4 Обработка результатов

Массовую долю общего оксида серы (VI) $X_{SO_3общ}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{SO_3общ} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0{,}343 \cdot 100}{m}, \quad (36)$$

где m_1 — масса пустого тигля, г;

m_2 — масса тигля с прокаленным осадком сернокислого бария, г;

m — масса навески пробы, г;

0,343 — коэффициент пересчета сернокислого бария на оксид серы (VI).

Массовую долю сульфидной серы $X_{S^{-2}}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{S^{-2}} = (X_{SO_3общ} - X_{SO_3}) \cdot 0{,}4, \quad (37)$$

где X_{SO_3} — массовая доля оксида серы (VI), определенная по 14.2.3 при растворении навески в соляной кислоте или катионитовым методом по 14.3, %;

0,4 — коэффициент пересчета оксида серы (VI) на сульфидную серу.

14.3 Катионитовый метод определения при массовой доле оксида серы (VI) в цементе до 17 %

14.3.1 Сущность метода

Метод основан на растворении серы (VI) гипса, применяемого в качестве добавки к цементу, в растворе борной кислоты, пропускании раствора через катионитовую смолу в Н-форме и титровании образовавшейся в результате ионного обмена серной кислоты.

Присутствующие в фильтрате борная, кремниевая и сероводородная (при наличии сульфидной серы) кислоты не мешают определению серы (VI), обусловленной наличием гипса.

14.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Ионообменная колонка.

Смолы ионообменные, катиониты по ГОСТ 20298: КУ-1, КУ-2, СБС, СБСР, СДВ.

Кислота борная по ГОСТ 9656, раствор массовой концентрацией 50 $г/дм^3$.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, раствор массовой концентрацией 100 $г/дм^3$ или аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, раствор массовой концентрацией 40 $г/дм^3$.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор 1:1,5.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, стандарт-титр или раствор молярной концентрацией 0,1 $моль/дм^3$ (0,1 М).

Калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 (0,05 М) (стандарт-титр), или соляная кислота по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М) (стандарт-титр).

Метиловый оранжевый (индикатор) по 9.7.2, раствор: 0,1 г индикатора растворяют в 100 см^3 воды.

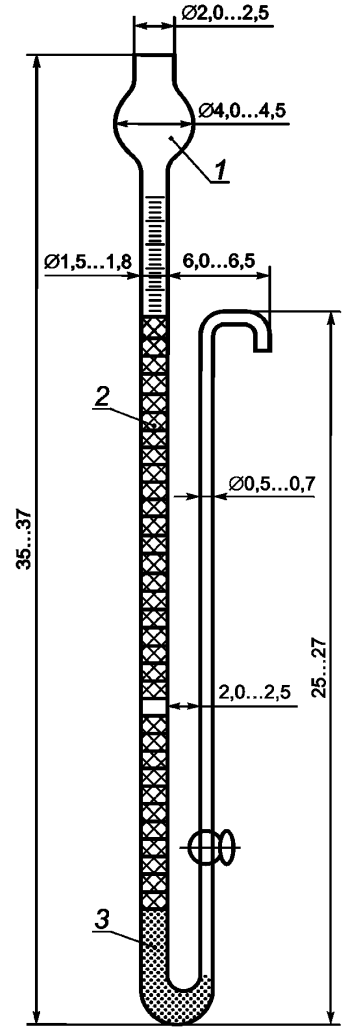
14.3.3 Подготовка к анализу

14.3.3.1 Перевод катионитовой смолы в Н-форму

Катионитовую смолу (катионит) просеивают через сито с отверстиями 0,2 мм. Фракцию более 0,2 мм замачивают на 6—8 ч в воде, помещают в воронку, в нижней части которой находится стеклянная вата, и промывают три-четыре раза теплым раствором соляной кислоты. Избыток кислоты отмывают водой до исчезновения кислой реакции промывных вод (проба индикатором метиловым оранжевым). Влажный катионит в Н-форме хранят в стеклянной банке с пробкой.

14.3.3.2 Зарядка ионообменной колонки

В нижней части колонки (рисунок 1) помещают стеклянную вату, на которую вместе с водой переносят небольшими порциями смолу, избегая образования между зернами катионита воздушных пузырей. Колонку заполняют катионитом на 0,5 см ниже уровня выходного отверстия боковой трубки.



1 — анализируемый раствор; *2* — катионитовая смола; *3* — стеклянная вата

Рисунок 1 — Зарядка ионообменной колонки

В случае отсутствия колонки допускается применять бюретку по ГОСТ 29251, ГОСТ 29252 или ГОСТ 29253 вместимостью 50 см^3 или делительную воронку вместимостью 100—150 см^3, но при этом необходимо следить за тем, чтобы уровень жидкости всегда был выше слоя катионита.

После четырех—шести определений или по окончании рабочего дня катионит регенерируют раствором соляной кислоты по 14.3.2.1 (в колонке).

Для выяснения возможности продолжения использования колонки без регенерации катионита проводят испытание пропущенного через колонку анализируемого раствора на присутствие ионов кальция. Для этого к раствору после определения оксида серы (VI) добавляют 5—6 см^3 щавелевокислого аммония или щавелевой кислоты и раствора аммиака до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге. Раствор нагревают. Если раствор остается прозрачным, то колонкой можно продолжать пользоваться. Помутнение раствора указывает на необходимость немедленной регенерации катионита и повторения анализа.

Для регенерации катионита, смешанного с цементом по 14.3.4, его предварительно отмывают от цемента водой на сите с размером отверстий 0,2 мм.

14.3.3.3 Установка титра раствора гидроксида натрия молярной концентрацией 0,1 М по оксиду серы (VI)

Титр устанавливают по стандарт-титрам 0,1 М раствора соляной кислоты или 0,05 М раствора серной кислоты. Для этого в три колбы отбирают по 20 см^3 раствора кислоты, добавляют по одной-две капли раствора метилового оранжевого и титруют 0,1 М раствором гидроксида натрия до перехода окраски из красной в желтую.

Титр 0,1 М раствора гидроксида натрия по оксиду серы (VI) T_{SO_3}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T_{SO_3} = \frac{20 \cdot 0{,}004}{V_{ср}}, \qquad (38)$$

где 20 — объем раствора соляной или серной кислоты, взятый для определения, см^3;

0,004 — масса оксида серы (VI), соответствующая 1 см^3 0,1 М раствора соляной кислоты или 0,05 М раствора серной кислоты, г;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема 0,1 М раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3.

14.3.4 Проведение анализа

Навеску пробы цемента массой 0,5 г помещают в сухой стакан вместимостью 150 см^3 и добавляют при помешивании 25 см^3 воды. Полученную суспензию перемешивают в течение 10 мин, не допуская схватывания цемента.

При наличии в цементе труднорастворимых форм сульфата кальция к суспензии добавляют 3 г катионита в Н-форме, затем 25 см^3 воды и также перемешивают 10 мин.

Раствору, полученному тем или иным способом, дают отстояться до просветления и фильтруют через неплотный фильтр.

При наличии в цементе труднорастворимых форм сульфата кальция возможно также предварительно обработать навеску цемента 20 см^3 раствора гидроксида калия, нагреть до кипения, прокипятить 5 мин и немедленно отфильтровать через фильтр «красная лента».

Нерастворимый остаток промывают раствором борной кислоты, а в случае обработки навески гидроксидом калия — водой. Промывку проводят три-четыре раза декантацией в стакане и четыре-пять раз на фильтре.

Через колонку с катионитом пропускают порциями полученный раствор. Элюат собирают в подставленную к отводной трубке коническую колбу вместимостью 250—500 см^3. Скорость его выхода должна быть около 4 см^3/мин.

После этого катионит промывают водой до исчезновения кислой реакции по индикатору метиловому оранжевому. Полученный после катионного обмена элюат с промывными водами титруют раствором гидроксида натрия по индикатору метиловому оранжевому.

Примечание — Регенерацию колонки при обработке навески гидроксидом калия проводят после каждого определения.

14.3.5 Обработка результатов

Массовую долю оксида серы X_{SO_3}, %, вычисляют по формуле

$$X_{SO_3} = \frac{V \cdot T_{SO_3} \cdot 100}{m}, \quad (39)$$

где V — объем 0,1 М раствора гидроксида натрия, пошедший на титрование элюата, см^3;

m — масса навески пробы, г.

15 Определение оксидов калия и натрия

15.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблицах 10 и 11.

Таблица 10 — В процентах

Массовая доля оксида натрия	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,04	0,06
Св. 1,0 до 5,0 »	±0,10	0,15
» 5,0 » 15,0 »	±0,30	0,45

Таблица 11 — В процентах

Массовая доля оксида калия	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,06	0,08
Св. 1,0 до 5,0 »	±0,15	0,20
» 5,0 » 15,0 »	±0,35	0,50

15.2 Пламенно-фотометрический метод

15.2.1 Сущность метода

Метод основан на фотометрическом измерении интенсивности излучения резонансных линий элементов, ионизирующихся в пламени смеси газ—воздух при введении в него анализируемых растворов.

Примечания

1 Присутствие в растворе оксидов алюминия, железа и магния не влияет на определение.

2 Для устранения мешающего влияния кальция применяют оптическую компенсацию этих помех. При отсутствии в приборе оптической компенсации проводят перевод кальция в труднолетучее и малодиссоциируемое соединение, вводя в анализируемый раствор фосфаты, или (для приборов, работающих на ацетилене) учитывают и компенсируют это влияние, используя раствор хлористого кальция. Необходимое для компенсации количество раствора хлористого кальция устанавливают при использовании стандартного образца с аттестованной массовой долей щелочных оксидов и содержанием оксида кальция, близкого к анализируемому образцу.

15.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Сушильный шкаф.

Фотометр пламенный, работающий на пропан-бутане или ацетилене.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Аммония фторид по ГОСТ 4518.

Аммоний фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 3771.

Кальций хлористый по ГОСТ 450, раствор массовой концентрацией 2 г/см^3.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, прокаленный до постоянной массы при температуре от 500 °С до 600 °С, или стандарт-титр.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, прокаленный до постоянной массы при температуре от 400 °С до 500 °С, или стандарт-титр.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867.

Литий углекислый по действующему на территории государства нормативному документу[1)], высушенный при температуре от 150 °С до 170 °С.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-3728—83 «Литий карбонат (литий углекислый)».

Лития метаборат 2-водный по действующему на территории государства нормативному документу[1)].

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Смесь для сплавления: смешивают девять частей метабората лития с одной частью углекислого лития и высушивают в сушильном шкафу при температуре от 150 °С до 200 °С в течение 1 ч, затем растирают в фарфоровой ступке и смешивают с одной частью окислителя — аммония азотнокислого. При отсутствии метабората лития применяют смесь, приготовленную из четырех частей лития углекислого и шести частей борной кислоты, которую сушат в течение 3 ч при температуре от 160 °С до 200 °С, добавляя после высушивания одну часть азотнокислого аммония. Смесь хранят в полиэтиленовой посуде.

15.2.3 Подготовка к анализу

15.2.3.1 Приготовление стандартного раствора

Стандартный раствор готовят из стандарт-титра или кристаллических хлористого калия и натрия.

При использовании стандарт-титра готовят исходные водные растворы хлористого калия и натрия молярной концентрацией вещества-эквивалента 0,1 моль/дм^3 (0,1 N). Далее в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 отбирают соответственно 80,7 см^3 раствора хлористого натрия и 53,1 см^3 раствора хлористого калия, доводят до метки водой и перемешивают.

При использовании кристаллических хлористого натрия и калия 0,4713 г хлористого натрия и 0,3959 г хлористого калия растворяют в воде, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

В обоих случаях массовая концентрация оксида калия и оксида натрия в стандартном растворе соответствует 0,25 мг/см^3.

15.2.3.2 Приготовление градуировочных растворов

В семь мерных колб вместимостью 250 см^3 отмеривают аликвотные части стандартного раствора, объем которых указан в таблице 12.

Таблица 12

Аликвотная часть стандартного раствора, см^3	Концентрация получаемого градуировочного раствора, мг/дм^3	Аликвотная часть стандартного раствора, см^3	Концентрация получаемого градуировочного раствора, мг/дм^3
100	100	10	10
80	80	8	8
40	40	4	4
20	20		

Градуировочные растворы концентрацией 1 мг/дм^3 и 2 мг/дм^3 готовят, отбирая в две мерные колбы вместимостью 1 дм^3 соответственно 12,5 см^3 и 25 см^3 раствора концентрацией 80 мг/дм^3.

В зависимости от способа разложения навески анализируемой пробы в каждый градуировочный раствор добавляют:

- по 2 см^3 соляной кислоты при разложении навески плавиковой и серной кислотами по 15.2.4.1;
- 1 г смеси для сплавления и 50 см^3 раствора соляной кислоты при разложении навески сплавлением по 15.2.4.2.

15.2.4 Проведение анализа

15.2.4.1 Разложение пробы смесью серной и плавиковой кислот

Навеску пробы массой 0,5 г смачивают в платиновом тигле или чашке несколькими каплями воды, прибавляют около 10 капель серной кислоты, 10—12 см^3 плавиковой кислоты (при отсутствии плавиковой кислоты можно брать 0,3 г фторида аммония). Осторожно перемешивая содержимое тигля или чашки платиновым шпателем, переносят тигель или чашку на нераскаленную песчаную баню и отгоняют фторид кремния и избыток фтористого водорода до появления белых паров серного ангидрида, затем переносят тигель или чашку на более горячее место и нагревают до прекращения выделения серного ангидрида. К сухому остатку добавляют 2 см^3 соляной кислоты и тщательно обрабатывают горячей водой в тигле или чашке, раздавливая шпателем все комочки. Раствор фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу вместимостью 500 см^3, промывая горячей водой остаток в чашке и на фильтре 10—12 раз.

Примечание — При отсутствии у пламенного фотометра оптической компенсации помех от излучения кальция при применении пропан-бутанового пламени в колбы с градуировочными растворами добавляют 0,5 г соли однозамещенного фосфорнокислого аммония.

[1)] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-4756-79 «Литий метаборат 2-водный (литий борнокислый) чистый».

Растворы охлаждают, доливают до метки водой, тщательно перемешивают.

15.2.4.2 Разложение пробы щелочным сплавлением

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, тщательно перемешивают с 1 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 5—7 мин. Плав охлаждают и растворяют в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты с использованием магнитной мешалки с подогревом в течение 20—25 мин.

Раствор переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют при необходимости (см. примечание к 15.2.4.1) 0,5 г соли однозамещенного фосфорнокислого аммония, охлаждают до комнатной температуры, доливают до метки водой и перемешивают.

15.2.4.3 Фотометрирование растворов

В стаканы вместимостью 25—50 $см^3$ отливают градуировочные растворы и анализируемый раствор (полученный по 15.2.4.1 или 15.2.4.2) и проводят их фотометрирование в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору, измеряя интенсивность излучения линии натрия при длине волны 590 нм и линии калия при 770 нм, используя интерференционные фильтры. Все измерения повторяют не менее двух раз.

По полученным результатам измерений строят градуировочные графики в координатах «интенсивность излучения натрия (калия) — концентрация элемента в градуировочных растворах в миллиграммах на кубический дециметр», по которым определяют концентрацию элементов в анализируемом растворе, фотометрирование которого осуществляют одновременно с градуировочными растворами.

Градуировочные графики строят для каждой серии определений.

15.2.4.4 Проведение анализа при определении водорастворимых калия и натрия

Навеску пробы массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 150—200 $см^3$, при непрерывном помешивании вливают 100 $см^3$ горячей (80 °С — 90 °С) воды и перемешивают на магнитной мешалке с подогревом в течение 15 мин. Затем раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, осадок на фильтре промывают 50 $см^3$ холодной воды, к фильтрату добавляют 6 $см^3$ раствора соляной кислоты и при необходимости (см. примечание к 15.2.4.1) 0,5 г однозамещенного фосфорнокислого аммония. Раствор в колбе разбавляют водой до метки и перемешивают. Фотометрирование осуществляют по 15.2.4.3.

15.2.5 Обработка результатов

Массовую долю оксида натрия (калия) $X_{Na_2O(K_2O)}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{Na_2O(K_2O)} = \frac{c \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot 1000}, \quad (40)$$

где c — концентрация определяемого элемента, найденная по графику, мг/$дм^3$;

V — общий объем анализируемого раствора, $см^3$;

m — масса навески пробы, г.

16 Определение свободного оксида кальция

16.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 13.

Таблица 13 В процентах

Массовая доля свободного оксида кальция	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,04	0,06
Св. 1,0 до 2,0 »	±0,07	0,10
» 2,0 » 10,0 »	±0,30	0,40
» 10,0 » 25,0 »	±0,45	0,60

16.2 Этиленово-глицератный метод

16.2.1 Сущность метода

Метод основан на экстрагировании свободного оксида кальция из свежерастертого порошка анализируемой пробы этанол-глицериновым или этанол-этиленгликолевым раствором (далее — растворитель) с последующим титрованием образовавшегося глицерата или этиленгликолята кальция безводным этаноловым раствором бензойной кислоты в присутствии индикатора фенолфталеина.

16.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Сушильный шкаф.

Холодильник Либиха.

Холодильник обратный.

Спиртометр.

Оксид кальция по ГОСТ 8677.

Углекислый кальций по ГОСТ 4530.

Свежеобожженный оксид кальция: оксид кальция или углекислый кальций прокаливают в муфельной печи не менее 4 ч при температуре не менее 950 °С; обожженный продукт охлаждают в эксикаторе и немедленно используют для обезвоживания спирта по 16.2.3.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, спиртовой раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М).

Глицерин по ГОСТ 6259 или этиленгликоль по ГОСТ 10164.

Бензойная кислота по ГОСТ 10521, спиртовой раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М): 12,3 г обезвоженной бензойной кислоты растворяют в 1 дм^3 абсолютного этилового спирта, приготовленного по 16.2.3.1.

Барий хлористый по ГОСТ 4108.

Фенолфталеин, индикатор.

Трубка хлоркальциевая.

Известь натронная.

Стеклянные бусинки: стекло в форме бусинок или отмытый и затем прокаленный кварцевый песок.

16.2.3 Подготовка к анализу

16.2.3.1 Обезвоживание реагентов

Абсолютный спирт готовят следующим образом. В круглодонную колбу вместимостью 2—3 дм^3 насыпают до половины свежеобожженный оксид кальция и наливают на 2/3 объема колбы этиловый спирт.

Спирт настаивают над оксидом кальция в течение 2-3 сут, при этом колбу плотно закрывают резиновой пробкой с хлоркальциевой трубкой. По истечении этого времени колбу соединяют герметично с обратным холодильником, ставят на кипящую водяную баню и кипятят содержимое в течение 5—6 ч. Водяную баню нагревают на электроплитке с закрытой спиралью во избежание воспламенения паров спирта.

По окончании кипячения снимают обратный холодильник и закрывают колбу резиновой пробкой, в центральное отверстие которой вставляют изогнутую трубку. Присоединяют колбу к холодильнику Либиха, на выходе которого должен быть алонж, соединенный с сухой колбой вместимостью 1 дм^3 через резиновую пробку с двумя отверстиями. Во второе отверстие вставляют хлоркальциевую трубку. Все соединения должны быть строго герметичными во избежание потерь спирта в атмосферу.

Первыми 15—20 см^3 перегнанного спирта ополаскивают приемник; последнюю порцию отгона (около 20 см^3) не применяют для приготовления титрованных растворов.

Полученный безводный спирт охлаждают до температуры 20 °С и проверяют его концентрацию спиртометром по ГОСТ 3639. Если доля спирта окажется менее 99,8 %, то его вторично настаивают над новой порцией свежеобожженного оксида кальция и отгоняют.

Полученный безводный спирт хранят в герметично закрытых бутылях.

Безводный глицерин готовят следующим образом: в жаростойкий стакан вместимостью 300 см^3 наливают 250—300 см^3 глицерина и нагревают в течение 3 ч при температуре от 160 °С до 170 °С. Температуру проверяют термометром, опущенным в глицерин.

Обезвоженный и охлажденный глицерин переливают в сухую колбу вместимостью 250—300 см^3 и герметично закрывают резиновой пробкой.

Безводную бензойную кислоту получают высушиванием до постоянной массы в течение 1 сут в эксикаторе над серной кислотой.

Безводный хлористый барий готовят высушиванием в сушильном шкафу при температуре 130 °С.

16.2.3.2 Приготовление растворителей

Этанол-глицериновый растворитель готовят следующим образом: в 200 см^3 безводного глицерина, нагретого в конической колбе до температуры 100 °С — 125 °С, растворяют 15 г безводного хлористого бария. Раствор охлаждают и прибавляют 1 дм^3 безводного спирта и 0,1 г индикатора фенолфталеина. Полученный растворитель нейтрализуют, прибавляя каплями 0,1 М спиртовые растворы гидроксида натрия и бензойной кислоты, добиваясь бледно-розовой окраски.

Этиленгликолевый растворитель готовят, применяя вместо безводного глицерина безводный этиленгликоль.

16.2.3.3 Установка титра 0,1 М раствора бензойной кислоты по оксиду кальция

Навеску оксида кальция или углекислого кальция массой 0,2 г прокаливают до постоянной массы в течение 2—3 ч при температуре от 950 °С до 1000 °С в платиновом тигле. Полученный оксид растирают и вновь прокаливают не менее 30 мин при той же температуре, затем охлаждают в эксикаторе над натронной известью.

В три сухие круглодонные или конические колбы вместимостью 150 см^3 помещают стеклянные бусинки, наливают 30—40 см^3 растворителя, быстро вносят взвешенную в закрытом бюксе навеску свежеприготовленного оксида кальция массой 0,03—0,04 г, энергично взбалтывают и герметично присоединяют к обратному холодильнику.

Раствор нагревают до кипения на песчаной бане и кипятят до появления интенсивной розовой окраски раствора. Затем колбу отсоединяют от холодильника и тотчас же титруют ее содержимое 0,1 М раствором бензойной кислоты до исчезновения окраски. Снова присоединяют колбу к обратному холодильнику и кипятят раствор. Кипячение и титрование чередуют до отсутствия окраски при последующем кипячении в течение 20—30 мин.

Титр 0,1 М раствора бензойной кислоты по оксиду кальция T_{CaO}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T_{CaO} = \frac{m}{V}, \quad (41)$$

где m — масса навески оксида кальция, г;

V — объем 0,1 М раствора бензойной кислоты, пошедший на титрование, см^3.

За значение титра принимают среднее арифметическое не менее трех титрований.

16.2.4 Проведение анализа

В зависимости от предполагаемой массовой доли свободного оксида кальция навеску свежерастертой пробы массой 0,1—0,5 г помещают в коническую или круглодонную колбу вместимостью 150 см^3 и прибавляют 30—40 см^3 растворителя. Содержимое колбы взбалтывают. Колбу присоединяют к обратному холодильнику и кипятят 20—30 мин на песчаной бане. При появлении розовой окраски раствора колбу отсоединяют от холодильника и тотчас же титруют горячий раствор 0,1 М раствором бензойной кислоты. Кипячение и титрование чередуют до отсутствия окраски при последующем кипячении в течение 20—30 мин, после чего титрование считают законченным.

Примечания

1 При массовой доле свободного оксида кальция менее 0,1 % навеску увеличивают до 1,0 г.

2 Пробы для определения свободного оксида кальция хранят в запарафинированных емкостях.

16.2.5 Обработка результатов

Массовую долю свободного оксида кальция $X_{CaO\ св}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{CaO\ св} = \frac{V \cdot T_{CaO} \cdot 100}{m}, \quad (42)$$

где V — объем 0,1 М раствора бензойной кислоты, пошедший на титрование анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

17 Определение оксида марганца (II)

17.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 14.

Таблица 14 В процентах

Массовая доля оксида марганца	σ_r	r
До 0,5 включ.	±0,04	0,05
Св. 0,5 до 1,0 »	±0,05	0,07
» 1,0 » 2,0 »	±0,10	0,15
» 2,0 » 5,0 »	±0,20	0,30
» 5,0 » 20,0 »	±0,60	0,85

17.2 Фотоколориметрический перманганатный метод

17.2.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца в азотнокислой среде надсернокислым аммонием до фиолетово-розовых перманганат-ионов в присутствии ионов серебра.

17.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929 и раствор 1:10.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и растворы 1:4 и молярной концентрацией 1 моль/дм^3 (1 М).

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандарт-титр — раствор молярной концентрацией вещества-эквивалента 0,1 моль/дм^3 (0,1 N).

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478.

Кислота аскорбиновая пищевая.

17.2.3 Подготовка к анализу

17.2.3.1 Приготовление стандартных растворов

Для приготовления стандартного раствора оксида марганца (раствора А) 0,1 N стандарт-титр марганцовокислого калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Массовая концентрация оксида марганца в растворе А — 1,419 мг/см^3.

Для приготовления рабочего стандартного раствора оксида марганца (раствора Б) 14,1 см^3 раствора А разбавляют в мерной колбе вместимостью 200 см^3 до метки водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация оксида марганца в растворе Б — 0,1 мг/см^3.

17.2.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают соответственно 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см^3 раствора Б, что соответствует 0,25; 0,50; 0,75; 1,00; 1,5 мг оксида марганца, разбавляют до метки 1 М раствором азотной кислоты, перемешивают и фотометрируют полученные градуировочные растворы относительно дистиллированной воды, используя зеленый светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 530 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида марганца в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

17.2.4 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,1—0,5 г, в зависимости от предполагаемой массовой доли оксида марганца, сплавляют в тигле с 2 г смеси для сплавления. Плав растворяют в 50 см^3 нагретого до температуры 50 °С — 70 °С раствора азотной кислоты 1:4 в стакане вместимостью 150 см^3. Тигель обмывают минимальным количеством воды и переводят раствор количественно в мерную колбу вместимостью 100—250 см^3.

Возможно выделение бурых хлопьев оксида марганца (IV). В этом случае следует добавить к анализируемому раствору одну-две капли перекиси водорода или кристаллик аскорбиновой кислоты. Затем прозрачный раствор доводят до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть объемом 10—50 см^3 анализируемого раствора, прибавляют 5 см^3 ортофосфорной кислоты, 5 см^3 раствора азотнокислого серебра, 2—3 г надсернокислого аммония и нагревают колбу на водяной бане до установления постоянной интенсивности окраски, затем охлаждают колбу, доводят до метки водой и фотометрируют по 17.2.3.2.

17.2.5 Обработка результатов

Массу оксида марганца (II) в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида марганца в пробе, выраженную в процентах, определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах» или находят по градуировочному уравнению. При отступлении от условий градуировки таких параметров как масса навески, объем аликвотной части или разведение, расчет проводят по формуле (8).

17.3 Фотоколориметрический формальдоксимный метод

17.3.1 Сущность метода

Метод основан на образовании ионом двухвалентного марганца с формальдоксимом в щелочной среде окрашенного в красно-бурый цвет формальдоксимата трехвалентного марганца.

Мешающее влияние трехвалентного железа устраняют восстановлением его до двухвалентного состояния. Остальные присутствующие гидраты оксидов маскируют триэтаноламином и фторидом натрия. Присутствие хлоридов не мешает, что позволяет определить массовую долю оксида марганца (II) из солянокислого раствора, приготовленного по 9.4.4.

17.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760: 100 см^3 аммиака разбавляют водой до 250 см^3.

Кислота аскорбиновая.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195, раствор молярной концентрацией 1 моль/дм^3.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Триэтаноламин по 10.2.2.

Формалин технический по ГОСТ 1625.

Формальдоксим, раствор массовой концентрацией 20 г/дм^3: растворяют 4 г гидроксиламина гидрохлорида и 5 см^3 формалина в 250 см^3 воды.

Маскирующий реагент (МР): растворяют 5 г фтористого натрия и 10 см^3 триэтаноламина в 300 см^3 воды, раствор фильтруют и разбавляют водой до 1 дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандарт-титр — раствор молярной концентрацией вещества-эквивалента 0,1 моль/дм^3 (0,1 N).

17.3.3 Подготовка к анализу

17.3.3.1 Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор оксида марганца (раствор А) готовят по 17.2.3.1.

Для приготовления рабочего стандартного раствора оксида марганца (раствора Б) 14,1 см^3 раствора А помещают в стакан вместимостью 300 см^3, прибавляют 200 см^3 раствора соляной кислоты 1:3, три—пять капель раствора натрия сернистокислого до обесцвечивания перманганата калия. Раствор кипятят до удаления запаха сернистого ангидрида, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация оксида марганца в растворе Б — 0,02 мг/см^3.

17.3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают соответственно 1; 2; 3; 4; 5 см^3 раствора Б, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10 мг оксида марганца; добавляют по 5 см^3 раствора соляной кислоты, 20 см^3 воды, 5 см^3 МР, 8 см^3 раствора аммиака, 5 см^3 раствора формальдоксима, доводят содержимое колб до метки водой, перемешивают и оставляют на 30 мин.

Полученные градуировочные растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 420—453 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида марганца в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

17.3.4 Проведение анализа

Из солянокислого раствора, полученного по 9.4.4, отбирают аликвотную часть объемом 25 см^3 и помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 25 см^3 воды, 5 см^3 МР, 0,05 г аскорбиновой кислоты, 8 см^3 раствора аммиака и 5 см^3 раствора формальдоксима. Дальнейшие операции — по 17.3.3.2.

17.3.5 Обработка результатов — по 17.2.5.

18 Определение оксида хрома (VI)

18.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 15.

Таблица 15

В процентах

Массовая доля оксида хрома	σ_r	r
До 0,00020 включ.	±0,00002	0,00003
Св. 0,00020 до 0,00050 »	±0,00005	0,00007
» 0,00050 » 0,00200 »	±0,00020	0,00030
» 0,00200 » 0,01000 »	±0,00100	0,00140
» 0,01000 » 0,05000 »	±0,00500	0,00700
» 0,05000 » 0,10000 »	±0,01000	0,01400
» 0,10000 » 0,30000 »	±0,02000	0,02800
» 0,30000 » 1,00000 »	±0,07000	0,10000
» 1,00000 » 3,00000 »	±0,18000	0,25000
» 3,00000 » 8,00000 »	±0,40000	0,50000

18.2 Фотоколориметрический метод

18.2.1 Сущность метода

Метод основан на взаимодействии дифенилкарбазида с ионами шестивалентного хрома с образованием в кислой среде соединения, окрашенного в красно-фиолетовый цвет.

Реакция протекает в течение нескольких секунд.

Мешающее влияние трехвалентного железа устраняют переводом его в бесцветный фосфатный комплекс.

18.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:5.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, раствор 1:2.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Дифенилкарбазид: 0,25 г дифенилкарбазида растворяют при слабом нагревании в 100 см^3 раствора этилового спирта 1:1. Дифенилкарбазид нестоек и его раствор готовят непосредственно перед определением.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, перекристаллизованный и высушенный до постоянной массы при температуре 130 °С.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

18.2.3 Подготовка к анализу

18.2.3.1 Приготовление стандартного раствора

Навеску двухромовокислого калия массой 0,0368 г растворяют в 100 см^3 воды; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Аликвотную часть этого раствора объемом 50 см^3 разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 250 см^3. Массовая концентрация оксида хрома в стандартном растворе — 0,02 мг/см^3.

18.2.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 см^3 наливают соответственно 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0,008; 0,016; 0,024; 0,032; 0,040 г оксида хрома, разбавляют водой до объема приблизительно 70 см^3, добавляют в каждую колбу по 1,5 см^3 соляной кислоты, 4 см^3 ортофосфорной кислоты и тщательно перемешивают. Затем прибавляют по 1,5 см^3 дифенилкарбазида, разбавляют до метки водой, вновь перемешивают и через 5—7 мин фотометрируют полученные градуировочные растворы относительно дистиллированной воды, используя зеленый светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 530–536 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида хрома в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

18.2.4 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,2—0,5 г (в зависимости от предполагаемой массовой доли оксида хрома) сплавляют с 2 г смеси для сплавления. После охлаждения плав растворяют в 40—50 см^3 раствора соляной кислоты, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Для определения массовой доли оксида хрома отбирают аликвотную часть полученного раствора объемом 10—25 см^3 (в зависимости от предполагаемой массовой доли элемента) в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 50—60 см^3 воды, 4 см^3 раствора ортофосфорной кислоты и перемешивают. Далее прибавляют 1,5 см^3 дифенилкарбазида, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 5—7 мин фотометрируют по 18.2.3.2.

18.2.5 Обработка результатов

Массу оксида хрома в фотометрируемом объеме анализируемого раствора в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида хрома в процентах определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах» или находят по градуировочному уравнению.

18.3 Определение водорастворимого хрома (VI)

18.3.1 Сущность метода

Метод основан на растворении в воде оксида хрома (VI) с последующим его определением фотоколориметрическим методом с использованием дифенилкарбазида.

18.3.2 Аппаратура и реактивы

Приборы, реактивы, химическая посуда по 18.2.2.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор 1:10.

18.3.3 Подготовка к анализу

Приготовление стандартного раствора — по 18.2.3.1.

Приготовление градуировочных растворов и построение графика — по 18.2.3.2.

18.3.4 Проведение анализа

Навеску клинкера или цемента массой 0,5—2,0 г помещают в сухой стакан вместимостью 100—150 см^3, прибавляют при непрерывном помешивании 25 см^3 холодной воды и перемешивают на магнитной мешалке в течение 15 мин. Затем раствору дают отстояться и декантируют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см^3, перенося по окончании процесса осадок на фильтр. Осадок промывают на фильтре, собирая промывные воды в ту же колбу до объема 75—80 см^3. К фильтрату прибавляют 5 см^3 раствора серной кислоты, 1,5 см^3 дифенилкарбазида, разбавляют до метки водой, перемешивают и через 5—7 мин фотометрируют по 18.2.3.2.

При этом обязательно внесение поправки по 4.23 по одному из стандартных растворов (например, с 0,01 мг хрома) путем измерения его оптической плотности одновременно с анализируемым раствором.

18.3.5 Обработка результатов

Массовую долю водорастворимого хрома (VI) в пробе в процентах определяют по 18.2.5 непосредственно по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах».

19 Определение оксида фосфора (V)

19.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 16.

Таблица 16 — В процентах

Массовая доля оксида фосфора	σ_r	r
До 0,5 включ.	±0,03	0,04
Св. 0,5 до 1,0 »	±0,07	0,10
» 1,0 » 3,0 »	±0,20	0,25

19.2 Фотоколориметрический метод

19.2.1 Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорно-молибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее сернокислым гидразином с целью образования окрашенного в синий цвет фосфорномолибденового комплексного соединения.

19.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор молярной концентрацией 10 моль/дм^3 (10 М).

Натрий молибденовокислый по ГОСТ 10931, раствор: 5 г молибденовокислого натрия растворяют в 200 см^3 раствора серной кислоты молярной концентрацией 10 моль/дм^3.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, раствор массовой концентрацией 1,5 г/дм^3 (далее — восстановитель).

Калия гидроксид по ГОСТ 24363, раствор молярной концентрацией 3 моль/дм^3 (3 М).

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, дважды перекристаллизованный из горячего водного раствора и высушенный до постоянной массы при температуре 110 °С. Хранят в эксикаторе над слоем серной кислоты или в стеклянной таре с притертой крышкой.

Фенолфталеин, индикатор.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

19.2.3 Подготовка к анализу

19.2.3.1 Приготовление стандартного раствора

Навеску однозамещенного фосфорнокислого калия массой 0,1917 г растворяют в 100—150 см^3 воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают. Затем аликвотную часть полученного раствора, равную 100 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация оксида фосфора (V) в стандартном растворе — 0,02 мг/см^3.

19.2.3.2 Построение градуировочного графика

В четыре мерные колбы вместимостью 50 см^3 вводят соответственно 1; 2; 3; 4 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 мг оксида фосфора, добавляют в каждую колбу 25—30 см^3 воды, 5 см^3 раствора молибденовокислого натрия, 2 см^3 сернокислого гидразина и доливают до метки водой. Растворы перемешивают и погружают на 10 мин в кипящую водяную баню, после чего охлаждают до комнатной температуры и фотометрируют полученные градуировочные растворы относительно дистиллированной воды, используя красный светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 656—680 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе оксида фосфора в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

19.2.4 Проведение анализа

В зависимости от предполагаемой массовой доли оксида фосфора определение проводят или из аликвотной части солянокислого раствора, приготовленного по 9.4.4, или из аликвотной части раствора, приготовленного по 9.4.4 из отдельной навески.

Отбирают пипеткой 25 см^3 анализируемого раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Предварительно 25 см^3 этого же раствора отбирают в стакан или колбу и нейтрализуют раствором гидроксида калия по фенолфталеину. Пошедшее на нейтрализацию количество щелочи прибавляют в анализируемый раствор, затем добавляют 5 см^3 раствора молибденовокислого натрия, 2 см^3 раствора сернокислого гидразина, доливают до метки водой, перемешивают и, после 10 мин выдерживания в кипящей водяной бане, охлаждают и фотометрируют по 19.2.3.2.

19.2.5 Обработка результатов

Массу оксида фосфора (V) в фотометрируемом объеме в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю оксида фосфора в пробе, выраженную в процентах, определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах» или находят по градуировочному уравнению.

20 Определение оксида бария

20.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 17.

Таблица 17 В процентах

Массовая доля оксида бария	σ_r	r
До 1,0 включ.	±0,04	0,06
Св. 1,0 до 4,0 »	±0,15	0,20
» 4,0 » 10,0 »	±0,30	0,40
» 10,0 » 15,0 »	±0,40	0,60

20.2 Гравиметрический метод

20.2.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении оксида бария из солянокислого раствора в виде сернокислого бария и нахождении массовой доли оксида бария в пробе по массе выделенного осадка.

Присутствующая в анализируемой пробе кремнекислота находится в растворимой форме и не мешает определению оксида бария.

20.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор 1:1,5.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

20.2.3 Проведение анализа

Навеску материала массой 0,5 г сплавляют с 2 г смеси для сплавления. После охлаждения плав обрабатывают 40—50 см^3 теплого раствора соляной кислоты в стакане вместимостью 300—400 см^3 до полного растворения. Полученный раствор разбавляют водой до 200—250 см^3, не обращая внимания на возможное выпадение осадка сернокислого бария, нейтрализуют аммиаком до появления легкой мути гидроксидов, которую растворяют несколькими каплями соляной кислоты, и добавляют в раствор 2 см^3 той же кислоты в избыток.

Затем раствор нагревают до кипения, прибавляют 15 см^3 горячего раствора серной кислоты и кипятят в течение 1—2 мин. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте до тех пор, пока жидкость над осадком не станет прозрачной, затем фильтруют через двойной плотный фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и промывают осадок на фильтре горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Осадок вместе с фильтром переносят в предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре от 800 °С до 850 °С в течение 20—30 мин. Тигель с прокаленным осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Фильтрат, полученный после отделения осадка, разбавляют до метки водой, перемешивают и используют для определения массовой доли оксида кальция по 10.2.

Примечание — Для каждой партии рабочих проб, в которых определение массовой доли оксида бария проводят в течение одного рабочего дня, рекомендуется параллельно выполнять измерение холостой пробы, составленной из применяемых в конкретном анализе реактивов и воды, для учета их загрязнения с внесением соответствующих поправок при обработке результатов анализа.

20.2.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида бария в пробе X_{BaO}, %, вычисляют по формуле

$$X_{BaO} = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,657 \cdot 100}{m}, \quad (43)$$

где m_2 — масса тигля с прокаленным осадком сернокислого бария, г;

m_1 — масса пустого прокаленного тигля, г;

m — масса навески пробы, г;

0,657 — коэффициент пересчета сернокислого бария на оксид бария.

20.3 Фототурбидиметрический метод

20.3.1 Сущность метода

Метод основан на взаимодействии ионов бария и сульфат-ионов с образованием суспензии сульфата бария в кислой среде в присутствии защитного коллоида и фотометрическом определении степени помутнения раствора.

20.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163: 0,5 г крахмала смешивают со 100 $см^3$ кипящей воды, кипятят 5 мин, фильтруют и охлаждают.

Калий сернокислый по ГОСТ 4145.

Барий сернокислый по ГОСТ 3158.

Смесь для сплавления по 9.4.2.

20.3.3 Подготовка к анализу

20.3.3.1 Приготовление стандартных образцов

К пяти навескам ОСО сырьевой смеси массой 5 г добавляют соответственно 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 г сернокислого бария, что должно соответствовать массовой доле оксида бария в полученных стандартных образцах 1,29 %; 2,53 %; 3,72 %; 4,87 %; 5,97 %.

Смеси тщательно перемешивают и проверяют массовую долю элемента по 20.2.3, после чего вносят коррективы в массовые доли оксида бария в стандартных образцах.

Для анализа материалов с массовой долей оксида бария менее 1,0 % приготовленную и проверенную по содержанию элемента серию стандартных образцов разбавляют ОСО сырьевой смеси в соотношении 1:4, получая таким образом вторую серию стандартных образцов с массовой долей оксида бария 0,26 %; 0,51 %; 0,74 %; 0,97 %; 1,19 %.

20.3.3.2 Построение градуировочного графика

Навески стандартных образцов массой 0,10 г помещают в платиновые тигли, добавляют по 0,1 г сернокислого калиия и 1 г смеси для сплавления, тщательно перемешивают и сплавляют в течение 10 мин при температуре (900 ± 100) °С, плав с тиглем охлаждают и помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$. В тигель добавляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты 1:3 и 10 $см^3$ раствора крахмала. Растворение ведут на магнитной мешалке в течение 5 мин, поместив магнитный элемент внутрь тигля и прикрыв стакан часовым стеклом. Мерным цилиндром отмеряют 200 $см^3$ воды с добавлением 10 капель ортофосфорной кислоты и 10 $см^3$ раствора соляной кислоты, обмывают частью приготовленного раствора тигель, после чего тигель удаляют из стакана, а оставшийся в цилиндре раствор вливают в стакан.

Для созревания коллоидной суспензии сульфата бария раствор в стакане перемешивают в течение 10 мин на магнитной мешалке. Полученные градуировочные растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя зеленый светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 540 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

По полученным результатам определений оптической плотности и известной массовой доле оксида бария в стандартных образцах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

При массовой доле оксида бария менее 1,0 % используют вторую серию стандартных образцов, выполняя все вышеуказанные операции, но измерение оптической плотности проводят, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 490 нм.

20.3.4 Проведение анализа

В два платиновых тигля помещают: в один — 0,10 г анализируемой пробы; в другой — 0,10 г близкого по массовой доле к анализируемой пробе стандартного образца. Далее в оба тигля добавляют по 0,1 г сернокислого калия и 1 г смеси для сплавления. Все дальнейшие операции — по 20.3.3.2.

20.3.5 Обработка результатов

Перед вычислением массовой доли оксида бария вводят поправку на изменение условий фотометрирования в соответствии с 4.23.

Массовую долю оксида бария в процентах определяют непосредственно по графику или находят по градуировочному уравнению.

21 Определение хлор-иона

21.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 18.

Таблица 18 В процентах

Массовая доля хлор-иона	σ_r	r
До 0,050 включ.	±0,005	0,007
Св. 0,050 до 0,100 »	±0,015	0,020
» 0,100 » 0,500 »	±0,020	0,030
» 0,500 » 2,000 »	±0,050	0,070
» 2,000 » 10,000 »	±0,100	0,150
» 10,000 » 25,000 »	±0,300	0,400
» 25,000	±0,400	0,600

21.2 Объемный аргентометрический метод определения при массовой доле хлор-иона более 0,5 %

21.2.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении в азотнокислой среде хлор-иона избытком азотнокислого серебра с последующим обратным титрованием этого избытка роданистым аммонием или роданистым калием в присутствии индикатора — железоаммонийных квасцов.

21.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Квасцы железоаммонийные, раствор массовой концентрацией 400 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 1:2.

Азотнокислое серебро по ГОСТ 1277, раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М): 17 г азотнокислого серебра растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят раствор до метки водой и перемешивают.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М): 7,6 г роданистого аммония растворяют в воде, в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят раствор до метки водой и перемешивают.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233 или калий хлористый по ГОСТ 4234, или стандарт-титры — растворы молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М).

21.2.3 Подготовка к анализу

Предварительно устанавливают объемное соотношение между концентрациями 0,1 М растворов азотнокислого серебра и роданистого аммония. Для этого в три конические колбы наливают по 10 см^3 раствора азотнокислого серебра, прибавляют по 5 см^3 раствора азотной кислоты (1:2), 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов, 25 см^3 воды и титруют 0,1 М раствором роданистого аммония до появления устойчивой красновато-коричневой окраски.

Коэффициент, выражающий объемное соотношение между концентрациями 0,1 М раствора сернокислого серебра и 0,1 М раствора роданистого аммония, K, вычисляют по формуле

$$K = \frac{10}{V_{ср}}, \quad (44)$$

где $V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема 0,1 М раствора роданистого аммония, пошедшего на титрование 10 см^3 0,1 М раствора азотнокислого серебра, см^3.

Титр 0,1 М раствора азотнокислого серебра устанавливают по 0,1 М раствору хлористого натрия (калия). Для этого в три конические колбы наливают по 10 см^3 раствора хлористого натрия (калия), прибавляют из бюретки 15 см^3 0,1 М раствора азотнокислого серебра, 25 см^3 воды, 2 см^3 раствора азотной кислоты, 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и титруют 0,1 М раствором роданистого аммония до появления устойчивой красновато-коричневой окраски.

Титр 0,1 М раствора азотнокислого серебра по хлор-иону T_{Cl^-}, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T_{Cl^-} = \frac{0{,}00355 \cdot V}{V_1 - V_{ср} \cdot K}, \quad (45)$$

где 0,00355 — масса хлор-иона, соответствующая 1 см^3 0,1 М раствора азотнокислого серебра, г;

V — объем 0,1 М раствора хлористого натрия (калия), взятый на титрование, см^3;

V_1 — объем 0,1 М раствора азотнокислого серебра, взятый на осаждение хлор-иона, см^3;

$V_{ср}$ — среднее арифметическое значение объема 0,1 М раствора роданистого аммония, пошедшего на титрование избытка 0,1 М раствора азотнокислого серебра, см^3.

Примечания

1 При массовой доле хлор-иона в анализируемой пробе менее 1 % готовят растворы азотнокислого серебра, роданистого аммония, хлористого натрия (калия) с концентрацией в два раза меньше указанных в 21.2.2.

2 В материалах с повышенной массовой долей оксида железа (III) его необходимо предварительно отделить раствором углекислого натрия массовой концентрацией 50 г/дм^3.

21.2.4 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,5—1,0 г (в зависимости от предполагаемой массовой доли хлор-иона) после тщательного перемешивания в платиновом тигле с трехкратным количеством углекислого натрия спекают в муфельной печи при температуре от 850 °С до 900 °С в течение 4-5 мин. Спек растворяют в 35—40 см^3 раствора азотной кислоты, нагретой до температуры 40 °С — 50 °С, осадок отфильтровывают через плотный фильтр в колбу вместимостью 250 см^3, промывают его три-четыре раза небольшими порциями горячей воды (70 °С — 80 °С). При этом объем раствора не должен быть более 100 см^3. Раствор охлаждают.

Материалы цементного производства, разлагающиеся кислотами, переводят в раствор непосредственно обработкой азотной кислотой без спекания. Для этого навеску массой 0,1—1,0 г (в зависимости от предполагаемой массовой доли хлор-иона) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 25—30 см^3 раствора азотной кислоты и нагревают при температуре, близкой к кипению, до полного растворения навески. Затем обмывают стенки колбы водой. При этом объем раствора не должен превышать 100 см^3. Раствор охлаждают.

К приготовленному по одному или другому способу раствору прибавляют (в зависимости от содержания хлор-иона) 4—15 см^3 раствора азотнокислого серебра, 1 см^3 раствора железоаммонийных квасцов и титруют раствором роданистого аммония до установления устойчивой красновато-коричневой окраски.

21.2.5 Обработка результатов

Массовую долю хлор-иона X_{Cl^-}, %, вычисляют по формуле

$$X_{Cl^-} = \frac{T_{Cl^-} \cdot (V_1 - V_2 \cdot K) \cdot 100}{m}, \quad (46)$$

где V_1 — объем 0,1 М раствора азотнокислого серебра, взятый на осаждение хлора, см^3;

V_2 — объем 0,1 М раствора роданистого аммония, пошедший на титрование избытка 0,1 М азотнокислого серебра, см^3;

m — масса навески пробы, г.

21.3 Фототурбидиметрический метод определения при массовой доле хлор-иона до 2,0 %

21.3.1 Сущность метода

Метод основан на взаимодействии ионов хлора и серебра с образованием суспензии хлорида серебра в азотнокислой среде и измерения оптической плотности коллоидного раствора.

21.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Фотоколориметр концентрационный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 1:5.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрацией 20 г/дм^3. Хранят раствор в темной стеклянной посуде.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный.

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Смесь для сплавления: калий углекислый—натрий углекислый смешивают с обезвоженным тетраборнокислым натрием в соотношении 2:1.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233 или калий хлористый по ГОСТ 4234, высушенный при температуре 110 °С в течение не менее 3 ч до постоянной массы.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

21.3.3 Подготовка к анализу

21.3.3.1 Приготовление стандартных и солевого растворов

Для приготовления стандартного раствора хлор-иона (раствора А) 0,33 г хлористого натрия или 0,42 г хлористого калия растворяют в 100 $см^3$ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация хлор-иона в растворе А — 0,2 мг/$см^3$.

Стандартный рабочий раствор хлор-иона (раствор Б) готовят разбавлением раствора А в 10 раз. Массовая концентрация хлор-иона в растворе Б — 0,02 мг/$см^3$.

Для приготовления солевого раствора навеску углекислого кальция массой 0,5 г смешивают с 2 г смеси для сплавления и сплавляют в платиновом тигле в муфельной печи при температуре от 700 °С до 720 °С в течение 15 мин. После охлаждения плав растворяют в 50 $см^3$ раствора азотной кислоты температурой 40 °С — 50 °С с использованием магнитной мешалки. Раствор переводят количественно в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

21.3.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 100 $см^3$ вносят по 50 $см^3$ солевого раствора и соответственно 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 $см^3$ раствора Б, что соответствует 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 мг хлор-иона. В растворы добавляют по 5 $см^3$ раствора азотнокислого серебра, доливают до метки водой и перемешивают 1 мин, оставляя раствор для созревания коллоида на 15 мин в темном месте. Полученные градуировочные растворы фотометрируют относительно дистиллированной воды, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания при длине волны 420—450 нм и кювету с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе хлор-иона в фотометрируемых объемах строят градуировочный график.

При анализе материалов, растворимых в азотной кислоте, градуировочные растворы готовят без добавления солевого раствора.

Градуировочный график строят для каждого определения. Допускается использование одного графика при проведении серии анализов в течение не более 1 сут.

21.3.4 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,5 г при предполагаемой массовой доле хлор-иона менее 0,5 % или 0,1 г при более высоких содержаниях элемента сплавляют соответственно с 2 или 1 г смеси для сплавления и далее поступают, как изложено в 21.3.3.1 в случае приготовления солевого раствора.

При анализе материалов, растворимых в азотной кислоте, пробу без сплавления растворяют непосредственно в 50 $см^3$ раствора азотной кислоты, нагретой до температуры 40 °С — 50 °С, и переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 50 $см^3$ анализируемого раствора, приливают 5 $см^3$ раствора азотнокислого серебра. Дальнейшие операции — по 21.3.3.2.

21.3.5 Обработка результатов

Массу хлор-иона в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента в пробе по формуле (7).

Непосредственно массовую долю хлор-иона в процентах определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах».

21.4 Потенциометрический метод определения с ионоселективным электродом при массовой доле хлор-иона до 0,5 %

21.4.1 Сущность метода

Метод основан на измерении иономером или pH-метром разности потенциалов, возникающей на границе хлорид-селективного электрода и раствора, содержащего хлор-ион. Потенциал хлорид-селективного электрода, пропорционально зависящий от активности хлор-иона в растворе, измеряют относительно хлорид-серебряного электрода сравнения.

21.4.2 Аппаратура, реактивы и материалы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Смесь для сплавления по 21.3.2.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Солевой раствор по 21.3.3.1.

Анализатор жидкости лабораторный серии Анион 4100 или аналогичный с диапазоном измерения: электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы — от минус 2000 до плюс 2000 мВ с дискретностью измерения 1 и 0,1 мВ; значений pH — от минус 2 до плюс 14 ед. pH с дискретностью измерения 0,01 и 0,001 ед. pH, с разъемом, совместимым с разъемом используемого электрода.

Индикаторный хлорид-электрод (электрод, селективный к ионам хлора) типа ЭЛИС-131CL или комбинированного типа, совмещающий индикаторный электрод и электрод сравнения в едином корпусе с кристаллической мембраной в комплекте с рабочими реактивами, поставляемыми производителем электрода. Электрод должен быть снабжен разъемом, совместимым с разъемом на измерительном приборе.

Электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 16286 или электрод стеклянный комбинированный типа ЭСК-10601 по ГОСТ 22261.

Подготовку к работе анализатора и электродов осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и раствор 1:10.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233 или калий хлористый по ГОСТ 4234, высушенные при температуре 110 °С в течение не менее 3 ч до постоянной массы или стандарт-титры.

Магнитная мешалка.

Фильтр «синяя лента» диаметром 15 см.

Бумага масштабно-координатная по ГОСТ 334.

21.4.3 Приготовление стандартных и рабочих градуировочных растворов

Для приготовления основного стандартного раствора хлор-иона (раствор А) 2,0986 г калия хлористого или 1,6489 г натрия хлористого растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, после чего разбавляют водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация хлор-иона в растворе А составляет 1000 мг/$дм^3$.

Стандартные градуировочные растворы готовят последовательным разбавлением водой в соответствии с таблицей 19 аликвотных частей растворов, маркировка которых указана в таблице рядом с объемом аликвотной части, в мерной колбе вместимостью 200 $см^3$.

При приготовлении рабочих градуировочных растворов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ вносят по 5 $см^3$ растворов А, Б, В, Г, Д, Е, Ж и доливают до метки солевым раствором, приготовленным по 21.3.3.1. Массовая концентрация хлор-иона в полученных рабочих градуировочных растворах составляет соответственно 100; 50; 10; 5; 1,0; 0,50; 0,10 мг/$дм^3$ (таблица 19).

При анализе материалов растворимых в азотной кислоте, рабочие градуировочные растворы готовят без добавления солевого раствора.

Таблица 19

Маркировка раствора	Аликвотная часть разбавляемого раствора А или стандартного градуировочного раствора, $см^3$	Массовая концентрация хлор-иона, мг/ $дм^3$, в растворе	
		стандартном градуировочном	рабочем градуировочном
А	—	1000	100
Б	100 А	500	50
В	20 А	100	10
Г	20 Б	50	5
Д	20 В	10	1
Е	20 Г	5	0,50
Ж	20 Д	1	0,10

21.4.4 Проведение анализа

21.4.4.1 Подготовка пробы к измерению

Навеску пробы материала, разлагающегося кислотами, переводят в раствор непосредственно обработкой 50 $см^3$ теплого раствора азотной кислоты температурой от 40 °С до 50 °С.

При анализе не разлагающихся кислотами материалов навеску пробы перемешивают в платиновом тигле с 2-кратным количеством смеси для сплавления и растворяют в 50 $см^3$ теплого раствора азотной кислоты.

Массу навески пробы выбирают в зависимости от предполагаемой в ней массовой доли хлор-иона: 0,10 г и 0,20 г соответственно при массовой доле хлор-иона более 0,10 % и менее 0,10 %.

При любом способе разложения навески полученный раствор переводят количественно через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 100 см^3 (при массе навески пробы 0,1 г) или 250 см^3 (при массе навески 0,2 г), охлаждают, разбавляют до метки водой (или солевым раствором) и перемешивают.

21.4.4.2 Измерение в градуировочных и анализируемых растворах величины электродвижущей силы (ЭДС), адекватной активности ионов хлора

В сухой стакан вместимостью 50 см^3 помещают 25—30 см^3 подготовленного к измерению градуировочного раствора, устанавливают стакан на магнитную мешалку, погружают в раствор перемешивающий элемент, индикаторный и вспомогательный электроды и проводят измерение потенциала, регистрируя установившееся значение ЭДС, изменяющееся не более чем на 0,5 мВ/мин. Последовательность измерений градуировочных растворов — от меньшей концентрации хлор-иона к большей.

Глубина погружения электродов (не менее 15 мм, без касания дна стакана) и скорость перемешивания должны быть равнозначными при всех измерениях.

После измерений ЭДС в шкале градуировочных растворов измеряют аналогичным образом ЭДС в анализируемых растворах и, параллельно, в растворе стандартного образца с аттестованной массовой долей хлор-иона, приготовленном по 21.4.3.

Показания измерительного прибора снимают через 3—4 мин после погружения электродов в раствор. При переходе от одного раствора к другому электроды обильно промывают водой и осушают фильтровальной бумагой. В конце определений проводят повторное измерение рабочих градуировочных растворов. Для построения градуировочного графика принимают усредненные измеренные значения.

Примечание — При массовой доле в анализируемом материале хлор-иона от 0,10 % до 0,50 % время установления потенциала ориентировочно составляет 0,5—1 мин, при массовой доле хлор-иона от 0,01 % до 0,10 % — 3—5 мин.

21.4.5 Обработка результатов

По полученным результатам измерений разности потенциалов между электродами в градуировочных растворах и известной концентрации хлор-иона в них строят на масштабно-координатной (полулогарифмической) бумаге градуировочный график, откладывая на оси ординат значения ЭДС в линейном масштабе (1 мм соответствует 1 мВ), а по оси абсцисс — величину массовой концентрации хлор-иона в логарифмическом масштабе (10 см соответствует одному порядку концентрации).

Массовую долю хлор-иона в пробе X_{Cl^-}, %, вычисляют по формуле

$$X_{Cl^-} = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 10^6}, \quad (47)$$

где m_1 — массовая концентрация хлор-иона, определенная по графику, мг/дм^3;

V — объем приготовленного раствора пробы, см^3.

m — масса навески пробы, г;

Примечание — В приложении В представлен вариант установления градуировочной зависимости «ЭДС — массовая концентрация хлор-иона» (построение градуировочного графика) с расчетом массовой концентрации хлор-иона в анализируемых растворах с использованием средств программы Microsoft Excel 2013.

22 Определение фтор-иона

22.1 Стандартное среднеквадратическое отклонение повторяемости и расхождение между результатами параллельных определений не должны превышать значений соответственно σ_r и r, указанных в таблице 20.

Таблица 20 В процентах

Массовая доля фтор-иона	σ_r	r
До 0,3 включ.	±0,02	0,03
Св. 0,3 до 0,5 »	±0,05	0,07
» 0,5 » 1,0 »	±0,15	0,20
» 1,0 » 5,0 »	±0,30	0,40
» 5,0 » 23,0 »	±0,50	0,70

22.2 Дифференциальный фотоколориметрический метод с арсеназо

22.2.1 Сущность метода

Метод основан на ослаблении интенсивности окраски комплексного соединения алюминия с арсеназо в присутствии ионов фтора, образующего с алюминием более устойчивый бесцветный комплекс при pH раствора 4,5.

22.2.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Фотоэлектроколориметр концентрационный.

Печь муфельная.

pH-метр или иономер с чувствительностью 0,05 единиц pH.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный при температуре (400 ± 20) °С, или бура по ГОСТ 8429.

Калий углекислый, натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Смесь для сплавления по 21.3.2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 (0,1 М) и 1:3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, ледяная.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, растворы 1:15; 1:10.

Раствор буферный по ГОСТ 4919.2 с pH 4,5: 7 см^3 аммиака и 12 см^3 уксусной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и разбавляют до метки водой. Коррекцию pH буферного раствора с точностью ±0,05 проводят, используя иономер или pH-метр, добавляя каплями аммиак или уксусную кислоту.

Арсеназо 1 (уранон) по действующему на территории государства нормативному документу[1]: 0,263 г арсеназо растворяют в 500 см^3 буферного раствора.

n-Нитрофенол (индикатор) по действующему на территории государства нормативному документу[2]: 0,04 г индикатора растворяют в 50 см^3 воды и добавляют восемь капель раствора аммиака 1:1,5.

Алюминий азотнокислый 9-водный по ГОСТ 3757 или алюминий сернокислый 18-водный по ГОСТ 3758: 0,15 г алюминия азотнокислого или 0,12 г алюминия сернокислого растворяют в 60 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрацией 0,1 М, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

22.2.3 Подготовка к анализу

22.2.3.1 Приготовление стандартного и солевого растворов

Для приготовления стандартного раствора навеску фтористого натрия массой 0,1106 г, высушенного до постоянной массы при температуре 110 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Аликвотную часть раствора разбавляют водой в 10 раз. Массовая концентрация фтор-иона в стандартном растворе — 0,01 мг/см^3.

Для приготовления солевого раствора не содержащую фтора навеску ОСО или СОП сырьевой смеси или клинкера массой 0,25 г сплавляют в платиновом тигле с 1 г смеси для сплавления при температуре от 900 °С до 950 °С. По охлаждении плав в тигле растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:3 в стакане вместимостью 150 см^3 с перемешиванием на магнитной мешалке. Удалив тигель из стакана, осаждают гидраты оксидов алюминия и железа, добавляя раствор аммиака 1:1,5 в присутствии трех—пяти капель индикатора n-нитрофенола до изменения окраски раствора или до pH 6,5—7,5 по универсальной индикаторной бумаге. Раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки водой, перемешивают и дают отстояться 15—20 мин, затем отфильтровывают часть раствора в сухой стакан.

22.2.3.2 Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью 50 см^3 вносят по 20 см^3 отфильтрованного солевого раствора и соответственно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0,010; 0,015; 0,020; 0,025; 0,030 мг фтор-иона. Затем в колбы добавляют по 5 см^3 раствора соли алюминия, 5 см^3 раствора арсеназо и 10 см^3 буферного раствора. Все колбы доливают до метки водой, перемешивают и дают постоять 20 мин.

Полученные градуировочные растворы фотометрируют, используя зеленый или желтый светофильтр с максимумом светопропускания соответственно при длине волны 530—536 или 582 нм и кюве-

---

[1] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-4729—79 «Арсеназо 1; (2-[О-арсонофенил)-АЗО]-1,8-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИН-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль; БЕНЗОЛ-2-арсоновая КИСЛОТА-(1-АЗО-2)-1,8-ДИГИДРОКСИНАФТАЛИН-3,6-дисульфокислоты динатриевая соль; уранон)».

[2] В Российской Федерации действует ТУ 6-09-3973—75 «П-Нитрофенол чистый для анализа и чистый».

ту с толщиной поглощающего слоя 20 мм, относительно градуировочного раствора с массой фтор-иона 0,020 мг, по которому устанавливают оптический ноль прибора в зависимости от чувствительности в интервале оптической плотности 0,300—0,400.

По полученным результатам измерений оптической плотности и известной массе фтора в фотометрируемых объемах строят градуировочный график или составляют градуировочное уравнение.

Градуировочный график строят для каждого определения. Допускается использование одного графика при проведении серии анализов в течение не более 1 сут.

22.2.4 Проведение анализа

Навеску пробы, выбранную в зависимости от предполагаемой массовой доли фтора в соответствии с таблицей 21, сплавляют и переводят в раствор по 22.2.3.1.

Таблица 21

Массовая доля фтор-иона, %	Масса навески пробы, г	Аликвотная часть анализируемого раствора, $см^3$	Объем солевого раствора, $см^3$
0,01—1,00	0,50	20	—
1,00—5,00	0,25	10	10
5,00—23,0	0,10	5	15

В одну мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ помещают 20 $см^3$ солевого раствора и 2 $см^3$ стандартного, в другую — аликвотную часть анализируемого раствора в соответствии с таблицей 20. Дальнейшие операции — по 22.2.3.2.

22.2.5 Обработка результатов

Массу фтор-иона в миллиграммах находят по градуировочному графику и вычисляют искомую массовую долю элемента по формуле (7).

Непосредственно массовую долю фтор-иона в процентах определяют по градуировочному графику, построенному в координатах «оптическая плотность — массовая доля элемента в процентах» или вычисляют по градуировочному уравнению.

22.3 Потенциометрический метод с ионоселективным электродом

22.3.1 Сущность метода

Метод основан на измерении иономером или pH-метром разности потенциалов между индикаторным фторидным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения в растворах, содержащих ионы фтора без отделения мешающих элементов, маскируемых раствором уротропина при pH 6.

22.3.2 Аппаратура и реактивы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Анализатор жидкости лабораторный серии Анион 4100 или аналогичный с диапазоном измерения: электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы — от минус 2000 до плюс 2000 мВ с дискретностью измерения 1 и 0,1 мВ; значений pH — от минус 2 до плюс 14 ед. pH с дискретностью измерения 0,01 и 0,001 ед. pH с разъемом, совместимым с разъемом используемого электрода.

Электрод индикаторный фторидный (селективный к фтор-иону) типа ЭЛИС-131F или комбинированного типа, совмещающий индикаторный электрод и электрод сравнения в едином корпусе с кристаллической мембраной в комплекте с рабочими реактивами, поставляемыми производителем электрода. Электрод должен быть снабжен разъемом, совместимым с разъемом на измерительном приборе.

Электрод сравнения хлорсеребряный по ГОСТ 16286 или электрод стеклянный комбинированный типа ЭСК-10601 по ГОСТ 22261.

Подготовку к работе анализатора и электродов осуществляют в соответствии с руководством по их эксплуатации или паспортом.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Смесь для сплавления по 21.3.2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1:3.

Уротропин (технический) по ГОСТ 1381, раствор массовой концентрацией 300 $г/дм^3$, pH 6: 250 г уротропина (гексаметилентетрамин) растворяют в 200 $см^3$ воды, добавляют 120 $см^3$ раствора соляной кислоты. Полученный раствор разбавляют водой до 1 $дм^3$.

22.3.3 Подготовка к анализу

22.3.3.1 Приготовление стандартного и градуировочных растворов

Для приготовления стандартного раствора навеску фтористого натрия, высушенного до постоянной массы при температуре 110 °С, массой 0,42 г растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, разбавляют водой до метки и перемешивают. Молярная концентрация фтора в стандартном растворе — 0,01 моль/$дм^3$ (0,01 М).

Градуировочные растворы готовят из стандартного раствора последовательным разбавлением водой в соответствии с таблицей 22 аликвотных частей стандартного и полученных на его основе градуировочных растворов в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$. Стандартный раствор может быть использован как один из градуировочных растворов.

Таблица 22

Молярная концентрация стандартного или градуировочного раствора, моль/$дм^3$	Аликвотная часть разбавляемого стандартного или градуировочного раствора, $см^3$	Концентрация полученного градуировочного раствора		Масса фтор-иона в аликвотной (5 $см^3$) части градуировочного раствора, мг
		молярная, моль/$дм^3$	массовая, мг/$см^3$	
—	—	$1 \cdot 10^{-2}$	0,19000	0,95000
$1 \cdot 10^{-2}$	50	$2 \cdot 10^{-3}$	0,03800	0,19000
$1 \cdot 10^{-2}$	25	$1 \cdot 10^{-3}$	0,01900	0,09500
$1 \cdot 10^{-3}$	50	$2 \cdot 10^{-4}$	0,00380	0,01900
$1 \cdot 10^{-3}$	25	$1 \cdot 10^{-4}$	0,00190	0,00950
$1 \cdot 10^{-4}$	50	$2 \cdot 10^{-5}$	0,00038	0,00190
$1 \cdot 10^{-4}$	25	$1 \cdot 10^{-5}$	0,00019	0,00095

22.3.3.2 Приготовление солевого раствора

Для приготовления солевого раствора не содержащую фтора навеску СО категории ГСО, ОСО или СОП состава сырьевой смеси или клинкера массой 0,5 г сплавляют в платиновом тигле с 1 г смеси для сплавления при температуре от 900 °С до 950 °С в течение 5 мин.

По охлаждении плав в тигле растворяют в 50 $см^3$ раствора соляной кислоты в стакане вместимостью 150 $см^3$ с перемешиванием на магнитной мешалке. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

22.3.3.3 Подготовка пробы к анализу

Навеску пробы массой 0,1–0,5 г (в зависимости от предполагаемой массовой доли фтора в анализируемом материале) переводят в раствор по 22.3.3.2.

22.3.4 Проведение измерений величины электродвижущей силы (ЭДС), адекватной активности ионов фтора в градуировочных и анализируемых растворах

В три стаканчика вместимостью 50 $см^3$ отбирают по 5 $см^3$ солевого раствора и соответственно по 5 $см^3$ градуировочных растворов, близких по массовой доле фтора к анализируемой пробе.

В четвертый стаканчик помещают 5 $см^3$ анализируемого раствора и 5 $см^3$ воды. При массовой доле фтор-иона более 1 % анализируемую навеску уменьшают до 0,05 г, а аликвотную часть анализируемого раствора в четвертом стаканчике — до 1 $см^3$, восполняя объем до 5 $см^3$ солевым раствором.

Во все стаканчики добавляют по 20 $см^3$ раствора уротропина, содержимое перемешивают на магнитной мешалке, погружают в раствор электроды и измеряют в милливольтах потенциалы градуировочных (от меньшей концентрации фторидов к большей) и анализируемых растворов.

Показания прибора снимают через 3-4 мин после погружения электродов в раствор. При переходе от одного раствора к другому электроды обильно промывают водой и осушают фильтровальной бумагой. В конце определений проводят повторное измерение одного из градуировочных растворов. Если результат отличается более чем на ±3 мВ от результата первого измерения, то всю серию измерений повторяют до удовлетворения указанного условия. За окончательный принимают результат первого измерения.

22.3.5 Обработка результатов

По полученным результатам определений разности потенциалов между электродами в градуировочных растворах и известной в них массе фтор-иона строят на масштабно-координатной (полулога-

рифмической) бумаге градуировочный график, откладывая на оси ординат значения ЭДС в линейном масштабе (1 мм соответствует 1 мВ) и по оси абсцисс — массу фтор-иона в логарифмическом масштабе (10 см соответствует одному порядку массы).

Массовую долю фтор-иона вычисляют по формуле (7).

23 Рентгеноспектральный метод определения элементов

23.1 Область применения

Метод распространяется на материалы, используемые предприятием при производстве цемента на различных его переделах (сырьевые материалы, сырьевые шихты, клинкер, цемент, минеральные добавки, регулятор сроков схватывания цемента и др.) с целью осуществления оперативного контроля их химического состава, в том числе в условиях реального времени (в потоке).

При внедрении метода в практику конкретного производства проводят подтверждение ее реализуемости в соответствии с рабочей методикой предприятия (РМП). Аттестацию РМП выполняют в соответствии с ГОСТ 8.010. При этом базовыми остаются нормативные требования, установленные в стандарте для соответствующих элементов.

Рентгеноспектральный метод не может быть использован в качестве арбитражного.

23.2 Сущность метода

Сущность метода заключается в измерении интенсивностей характеристических линий рентгенофлюоресцентного излучения определяемых элементов с последующей трансформацией аналитических сигналов в массовую долю элементов посредством программно-алгоритмического комплекса (ПАК), входящего в комплект рентгеноспектрометра.

23.3 Оборудование и материалы

Весы лабораторные общего назначения по 4.3.

Печь муфельная.

Шкаф сушильный.

Спектрометр рентгеновский (волновой, энергодисперсионный или аналогичные), позволяющий анализировать химические элементы, характерные для материалов цементного производства с одновременной регистрацией излучения не менее шести элементов.

Комплекты стандартных образцов предприятия (СОП) для каждой разновидности материалов и/или их композиций, изготовление и аттестацию которых выполняют по 4.16.

Оборудование и материалы для подготовки образцов-излучателей в соответствии с РМП.

23.4 Подготовка к проведению анализа

23.4.1 Формирование комплектов СОП состава анализируемых материалов

Комплект СОП должен равномерно охватывать диапазон производственных концентраций по каждому аттестуемому элементу. Количество СОП в комплекте должно быть не менее $n + 2$, где n — число анализируемых в материале элементов.

СОП состава анализируемых материалов формируют, как правило, из проб, отобранных в процессе их производственного выпуска. Для обеспечения равномерности рабочего диапазона концентраций определяемых элементов допускается взаимная корректировка образцов внутри комплекта СОП исходными компонентами **его** вещественного состава, что позволит наиболее полно учесть в СОП производственные колебания по каждому из определяемых элементов.

23.4.2 Изготовление образцов-излучателей выполняют в соответствии с конкретно принятым на предприятии методом, прописанным в РМП.

Примеры подготовки образцов-излучателей к рентгеноспектральному анализу представлены в приложении Б.

23.4.3 Образцы-излучатели из материала СОП, в которых аттестованные характеристики представлены в расчете на сухое вещество, готовят либо из предварительно высушенного до постоянной массы материала, либо из воздушно-сухой навески с дальнейшим пересчетом результата анализа на сухое вещество умножением его на коэффициент K_1, вычисляемый по формуле

$$K_1 = \frac{100}{100 - X}, \quad (48)$$

где X — массовая доля влаги в материале СОП, определенная перед процедурой градуировки по разделу 6, %.

Из СОП состава техногенных материалов, в которых аттестованные характеристики, представлены в расчете на прокаленное вещество, образцы-излучатели готовят из материала, предварительно прокаленного при температуре, указанной в документе на СОП, либо пересчитывают аттестованные характеристики на сухое, умножая их на коэффициент K_2, вычисляемый по формуле

$$K_2 = \frac{100 - X_{п.п.п}}{100}, \quad (49)$$

где $X_{п.п.п}$ — потеря массы при прокаливании в материале СОП, определенная перед процедурой градуировки по разделу 7, %.

23.5 Проведение процедуры градуировки рентгеноспектрометра

Процедуру градуировки рентгеноспектрометра осуществляют в соответствии с инструкцией к ПАК рентгеноспектрометра.

23.5.1 Для учета влияния возможной нестабильности (дрейфа) работы рентгеноспектрометра на результаты измерения применяют образец-репер, (далее — репер), который учитывают в ПАК рентгеноспектрометра.

Репер выбирают из комплекта соответствующих СОП, в котором массовые доли элементов находятся в середине определяемого диапазона, и готовят из него образец-излучатель методом сплавления с флюсом.

Образец-репер ставят на измерение после измерения интенсивности от трех образцов-излучателей каждого СОП комплекта. Чередуя таким образом образцы-излучатели каждого СОП и репера, проводят измерение всей серии СОП, получая рассчитанные в автоматическом режиме относительные интенсивности по каждому анализируемому элементу.

Градуировочные зависимости, полученные в координатах «относительная интенсивность—значение массовой доли определяемого элемента», выводят на дисплей и фиксируют на принтерной распечатке.

23.5.2 Контроль достоверности результатов анализа, полученных при работе рентгеноспектрометра в режиме градуировки, осуществляют используя ряд образцов (диапазона производственных концентраций по каждому аттестованному элементу) из комплекта СОП, не включенных в градуировочный ряд. Полученный результат анализа контрольного СОП считают удовлетворительным, если полученные значения массовой доли определяемого элемента отличаются от аттестованного в СОП значения не более, чем на 0,7 среднеквадратического стандартного отклонения повторяемости (σ_r), установленного для соответствующего элемента.

23.6 Проведение анализа

Анализ материалов на аттестованные в СОП элементы, в том числе при оперативном контроле, осуществляют в соответствии с технической документацией к рентгеноспектрометру и инструкцией к ПАК при работе его в режиме анализа, с использованием полученных по 23.3 результатов градуировки рентгеноспектрометра.

Для анализа готовят по два образца-излучателя анализируемой пробы тем же способом, который использовали при работе рентгеноспектрометра в режиме градуировки, измеряя интенсивность их излучения, затем образца-излучателя репера, получая в автоматическом режиме относительные интенсивности анализируемых образцов по каждому из определяемых элементов.

В качестве реперного образца используют таковой, принятый при выполнении процедуры градуировки.

23.7 Обработка результатов

При использовании ПАК результаты измерений химического состава анализируемых проб, в т.ч. последовательный процесс измерений, выводят на дисплей и фиксируют на принтерной распечатке.

23.8 Достоверность результатов анализа, полученных рентгеноспектральным методом анализа, в том числе при оперативном контроле, осуществляют в соответствии с 4.18—4.19, используя стандартизованные химические методы анализа, с периодичностью, установленной технологическим регламентом конкретного предприятия и прописанной в РМП.

Приложение А
(рекомендуемое)

Схемы систематического анализа цемента



Рисунок А.1

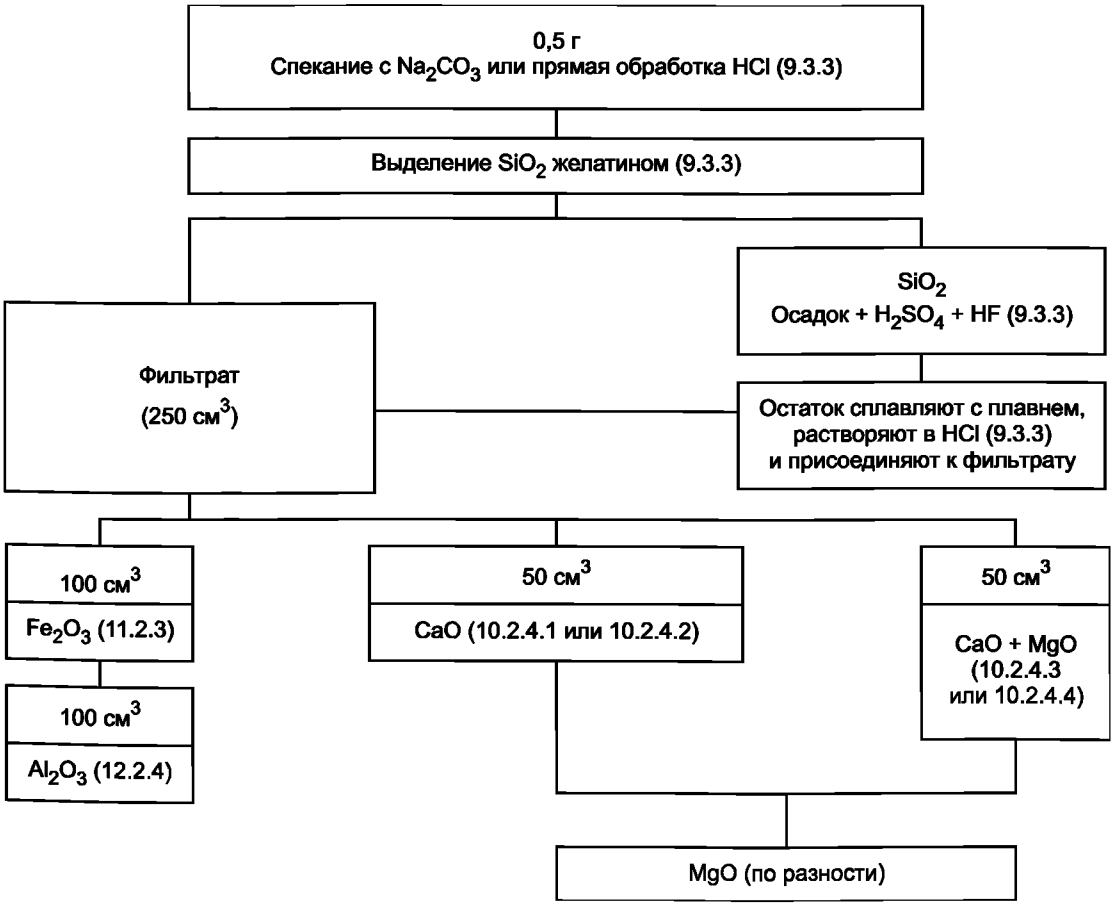


Рисунок А.2

Приложение Б
(рекомендуемое)

Примеры подготовки образцов-излучателей к рентгеноспектральному методу определения элементов

Б.1 Химические реагенты

Литий углекислый по 15.2.2.
Лития тетраборат безводный.
Лития метаборат 2-водный по 15.2.2.
Натрий азотнокислый по ГОСТ 4168.
Кислота борная по ГОСТ 9656 и раствор массовой концентрацией 50 г/дм^3.
Крахмал растворимый по ГОСТ 10163.
Смесь для сплавления: безводный тетраборат или метаборат лития, прокаленный при температуре не менее 700 °С, углекислый литий и азотнокислый натрий смешивают в фарфоровой ступке в процентном отношении 75:20:5 (в случае использования тетрабората лития) или 85:10:5 (в случае использования метабората лития).

Б.2 Изготовление образцов-излучателей методом сплавления

Из серии СОП изготавливают образцы-излучатели в виде таблеток наплавлением на подложку (или другим методом, указанным в РМП) порошка СОП, смешанного со смесью для сплавления. Предварительно, для улучшения сцепления подложки с расплавом ее смачивают раствором борной кислоты и подсушивают в сушильном шкафу при температуре от 105 °С до 110 °С.
Навески СОП массой по 0,5 г и смеси для сплавления по 1 г взвешивают на аналитических весах и перемешивают в фарфоровой ступке не менее 3 мин. Полученную смесь с помощью воронки и пуансона вручную формуют на графитовой подложке и вилкой помещают в разогретую до температуры 900 °С — 950 °С муфельную печь на керамическую подставку, где выдерживают не более 5 мин. Затем подложку с плавом вынимают, быстро устанавливают на штатив и опускают на нее штамп с полированной поверхностью и формируют твердый стекловидный слой таблетки.

Примечания
1 При изготовлении образцов-излучателей методом сплавления допускается варьирование массой навески образца, а также соотношением образец-плавень от 1:2 до 1:5.
2 При изготовлении плавленых образцов-излучателей допускается применение автоматической машины для сплавления образцов.

Б.3 Изготовление образцов-излучателей методом прессования

Скрепляющей подложкой таблеток при изготовлении образцов-излучателей методом прессования служит борная кислота.
Навеску порошка СОП массой 1,0—1,5 г насыпают ровным слоем в пресс-форму и сверху равномерно насыпают 1,5—2,0 г борной кислоты (подложка), налагают пуансон и помещают всю пресс-форму в пресс, создавая усилие не менее 150 кгс/см^2. После снятия нагрузки таблетку аккуратно вынимают из кольца-вкладыша.
При невозможности извлечения таблетки без повреждения (при слабопластичном материале) СОП предварительно смешивают с борной кислотой или крахмалом в соотношении 1:1 и помещают в пресс-форму (без подложки). При этом общая масса навески образца-излучателя для изготовления таблетки должна быть 3—4 г.

Примечание — Прессованные образцы-излучатели изготавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации к оборудованию.

Приложение В
(рекомендуемое)

Пример установления градуировочной зависимости средствами программы Microsoft Excel 2013 при определении массовой доли хлор-иона потенциометрическим методом

Значения исходных параметров и результаты анализа представлены в таблице В.1 и на рисунке В.1.

Таблица В.1

Исходные и определяемые параметры	Рабочие градуировочные растворы				ГСО 8848-2006 состава портландцемента
	В	Г	Д	Е	
Исходные параметры					
Аттестованное в ГСО 8848-2006 значение массовой доли хлор-иона, абс.%	—	—	—	—	0,152
Массовая концентрация хлор-иона, мг/дм^3	10	5	1	0,5	1,52
Масса (m) параллельных навесок из пробы ГСО 8848-2006, г	—	—	—	—	0,1
Общий объем (V) анализируемого раствора из навесок ГСО 8848-2006, см^3	—	—	—	—	100
Результаты анализа					
Измеренные значения ЭДС, мВ	210	226	251	257	Из навесок: 1 — 242,8; 2 — 247,0
Вычисленные значения массовой концентрации (m_1) хлор-иона в ГСО, мг/дм^3					Из навесок: 1 — 1,450; 2 — 1,107 Среднее — 1,28
Полученное значение массовой доли хлор-иона, абс.%					0,135

Градуировочная зависимость в координатах «разность потенциалов (ЭДС) между электродами в рабочих градуировочных растворах — известная массовая концентрация хлор-иона в градуировочных растворах», установлена средствами программы Microsoft Excel 2013, с получением на выходе графика аппроксимирующей функции

Полученная градуировочная зависимость представлена логарифмической функцией

$$y = -15{,}65 \cdot \ln(x) + 248{,}6$$

с ошибкой аппроксимации $R^2 = 0{,}9837$,

где x — массовая концентрация в рабочих градуировочных растворах хлор-иона, мг/дм^3;

y — полученные соответственно значения ЭДС, мВ.

Данную функцию и ошибку аппроксимации рассчитывают автоматически в MSExcel на основе полученных экспериментальных значений ЭДС в рабочих градуировочных растворах.

Полученное значение R^2, близкое к 1, показывает высокую достоверность логарифмической аппроксимации и, как следствие, корректность выбора функции.

Значение массовой концентрации хлор-иона в растворах параллельных навесок ГСО 8848-2006 рассчитывают на основании измеренных в них значений ЭДС (мВ), используя преобразованную функцию (у)

$15{,}65 \cdot \ln(x) = 248{,}6 - y$

$\ln(x) = (248{,}6 - y)/15{,}65$

$x = e^{(248{,}6 - y)/15{,}65}$

$\ln(x) = y$

$x = e^y$

$e = 2{,}71$

В результате измеренному значению ЭДС, равному 242,8 мВ, соответствует массовая концентрация хлор-иона — 1,45 мг/дм^3; 247 мВ — 1,107 мг/дм^3.

Среднее арифметическое значение массовой доли хлор-иона в параллельных определениях (из двух отдельных навесок) составило 0,128 мг/дм^3.

Массовую долю хлор-иона (X_{Cl^-}), %, вычисляют по формуле (47) следующим образом:

$$X_{Cl^-} = \frac{1{,}28\ мг/дм^3 \cdot 100\ см^3}{0{,}1\ г \cdot 10^6} \cdot 100 \cdot 1{,}05164 = 0{,}135\ абс.\%,$$

где 1,05164 — коэффициент пересчета полученной массовой доли хлор-иона на прокаленное вещество.

Отклонение полученной массовой доли хлор-иона (0,135 %) от ее аттестованного в ГСО 8848-2006 значения (0,152 %) составило 0,017 абс.%, что находится в пределах, регламентируемых стандартом.

Полученные результаты позволяют констатировать правомерность использования средств программ Microsoft Excel для установления градуировочной зависимости с дальнейшим расчетом массовой доли определяемого элемента, в частности хлор-иона, при потенциометрическом методе его определения.

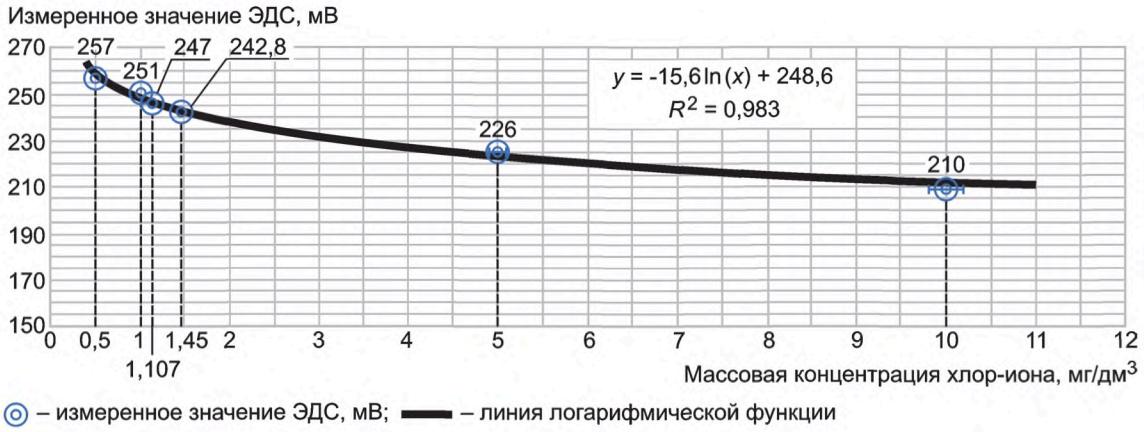


Рисунок В.1 — Зависимость ЭДС (мВ) от концентрации хлор-иона (мг/дм^3)

УДК691.54:543.96.006.354 МКС 77.150.10

Ключевые слова: цементы, материалы цементного производства, методы химического анализа

БЗ 5—2019/82

Редактор *Л.В. Коретникова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Е.Ю. Митрофанова*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 18.10.2019. Подписано в печать 05.11.2019. Формат 60×84$^1/_8$. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 7,91. Уч.-изд. л. 7,15.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» 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