МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Методика № 138 - Х

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

УСКОРЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2005

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И СЕРТИФИКАЦИИ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ «ВИМС»



Научный совет по
аналитическим методам

Химические методы
Методика № 138 - Х

МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

УСКОРЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

(редакция 2005 г.)

Отраслевая методика III категории точности

Москва, 2005

УСКОРЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОРОДООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И РУДАХ

НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДИКИ

В инструкции представлены ускоренные фотометрические и комплесонометрические [8, 13] методики определения кремния, железа общего, алюминия, титана, кальция, магния, марганца и фосфора в силикатных и карбонатных горных породах, бокситах, в железных, марганцевых и хромовых рудах, в рудах цветных металлов и в фосфоритах.

Интервалы содержаний определяемых компонентов даны в таблице 1.

Если необходимо повысить чувствительность определения, увеличивают исходную навеску. При этом концентрация кремнекислоты в аликвотной части раствора должна быть не более 0,2 мг в 1 $см^3$. Величина навески, отвечающей такой аликвотной части (эффективная навеска), не превышает 2 мг, что позволяет выполнять анализ в ряде случаев без отделения мешающих элементов, а это значительно сокращает продолжительность анализа. Полуторные оксиды отделяют только в той части анализируемого раствора, в которой определяется марганец.

Таблица 1

Диапазон определяемых содержаний элементов

№ п/п	Оксиды элементов	Интервалы содержаний, %
1.	SiO_2	0,05 – 80
2.	Al_2O_3	0,1 – 80
3.	$Fe_2O_{3\,(общ)}$	0,05 – 70
4.	Fe_2O_3	2 – 70
5.	TiO_2	0,02 – 20
6.	CaO	0,1 – 60
7.	MgO	0,15 – 45
8.	MnO	0,02 – 40
9.	P_2O_5	0,2 – 40

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА

Методика является многокомпонентной, из одной навески пробы разными методами можно определить содержание оксидов кремния, железа общего, алюминия, титана, кальция, магния, марганца и фосфора.

Анализ выполняют по следующей схеме: навеску анализируемого материала переводят в раствор сплавлением со смесью соды и буры, затем выщелачивают плав водой, осадок растворяют в соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу и берут для определения указанных элементов аликвотные части раствора.

Оксид кремния определяют дифференциальным и прямым фотометрическим методом по окраске восстановленной кремнемолибденовой гетерополикислоты, оксид алюминия – фотометрическим по реакции с алюминоном и титрометрическим комплексонометрическим методами.

Оксид железа общего – дифференциальным и прямым фотометрическим методом по окраске с 2,2-дипиридилом и титриметрическим комплексонометрическим методом.

Оксид титана – фотометрическим методом по реакции с диантипирилметаном.

Оксид кальция и оксид магния – титриметрическим комплексонометрическим методом.

Оксид марганца фотометрическим методом по окраске с формальдоксимом.

Оксид фосфора – фотометрическим методом по окраске восстановленной фосфорномолибденовой гетерополикислоты.

Для переведения навески пробы в раствор, навеску 0,1000±0,0001 г анализируемого материала помещают в платиновый тигель и тщательно перемешивают стеклянной палочкой с 3 г смеси для сплавления (реактив 42) и 5-10 мг азотнокислого калия. Приставшие частицы счищают кисточкой в тигель (При анализе материалов, содержащих более 8-10 % сульфидов, навеску предварительно обжигают в фарфоровом тигле в течение 30 мин. при 800°С, затем смешивают с большей частью смеси для сплавления, пересыпают в платиновый тигель и обмывают фарфоровый тигель остатком смеси). Тигель накрывают платиновой крышкой и сплавляют пробу в течение 15-20 мин. в муфеле при 900°С до получения жидкого плава. Вынув тигель из муфеля, быстрым вращением распределяют остывавший плав по стенкам тигля. Остывший тигель с крышкой помещают в полиэтиленовый стакан объемом не менее 300 $см^3$ (при отсутствии полиэтиленовой посуды можно использовать стеклянные стаканы с неповрежденной поверхностью, при этом выщелачивать следует быстрее, желательно не долее 30-40 минут) и заливают таким количеством дистиллированной воды, чтобы тигель был покрыт ею, но не менее 100 $см^3$. Перемешивают пластмассовой палочкой три-четыре раза и оставляют на ночь. При необходимости выщелачивание можно закончить в тот же день. Это требует периодического перемешивания в течение полутора-двух часов. После полного разложения плава добавляют в стакан (не более чем в два стакана одновременно) при энергичном перемешивании сразу 100 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:3 (соляную кислоту следует отмерять цилиндром), и продолжают перемешивать до полного растворения осадка. Раствор переносят в мерную колбу на 500 $см^3$, обмывают стакан, тигель и крышку дистиллированной водой, и, не доливая до метки, перемешивают.

Если при этом образуется желтовато-коричневый осадок диоксида марганца, добавляют 2-3 капли 3 %-ного раствора пероксида водорода и нагревают для разрушения избытка пероксида, не доводя до кипения. По охлаждении доливают раствор до метки дистиллированной водой и перемешивают. В аликвотных частях полученного исходного раствора определяют содержание породообразующих элементов.

Одновременно с анализом проб ведут «контрольный опыт», начиная со сплавления. Полученный раствор помещают в колбу на 500 $см^3$.

Растворы стандартных образцов для построения градуировочных графиков готовят так же, как и раствор анализируемой пробы, и помещают в колбы на 500 $см^3$.

При отборе аликвотных частей исходного анализируемого раствора, стандартных растворов для построения графиков, растворов стандартных образцов и раствора «контрольного опыта» следует пользоваться одними и теми же пипетками.

2. ЗНАЧЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика количественного химического анализа обеспечивает с вероятностью $P = 0,95$ получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2.

Указанные в таблице погрешности соответствуют требованиям к точности, принятым в МПР РФ [35].

Таблица 2

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, массовая доля, %				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
0,020 – 0,049	–	–	–	0,41 С	–
0,050 – 0,099	0,53 С	–	0,49 С	0,35 С	–
0,10 – 0,19	0,41 С	0,49 С	0,41 С	0,28 С	0,41 С
0,20 – 0,49	0,33 С	0,39 С	0,33 С	0,22 С	0,31 С
0,50 – 0,99	0,24 С	0,29 С	0,26 С	0,18 С	0,24 С
1,0 – 1,9	0,18 С	0,22 С	0,20 С	0,14 С	0,18 С
2,0 – 4,9	0,13 С	0,16 С	0,14 С	0,11 С	0,13 С
5,0 – 9,9	0,10 С	0,11 С	0,09 С	0,07 С	0,10 С
10,0 – 19,9	0,06 С	0,07 С	0,04 С	0,04 С	0,06 С
20, 0 – 29,9	0,037 С	0,06 С	0,030 С	–	0,04 С
30,0 – 39,9	0,026 С	0,04 С	0,027 С	–	0,035 С
40,0 – 49,9	0,020 С	0,03 С	0,018 С	–	0,027 С
50,0 – 59,9	0,016 С	0,024 С	0,016 С	–	0,024 С
60,0 – 69,9	0,014 С	0,022 С	0,014 С	–	–
70,0 – 79,9	0,014 С	0,022 С	–	–	–

Продолжение таблицы 2

Диапазон измерений, значения характеристики погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Характеристика погрешности измерений (границы интервала, в котором находится погрешность измерений), Δ, массовая доля, %				
	MgO	MnO	P_2O_5		
			а	б	в
0,020 – 0,049	–	0,41 С	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,33 С	–	–	–
0,10 – 0,19	0,41 С	0,22 С	–	–	–
0,20 – 0,49	0,31 С	0,16 С	0,16 С	0,10 С	–
0,50 – 0,99	0,26 С	0,11 С	0,12 С	0,063 С	–
1,0 – 1,9	0,18 С	0,07 С	0,084 С	0,040 С	–
2,0 – 4,9	0,13 С	0,06 С	0,063 С	–	–
5,0 – 9,9	0,09 С	0,04 С	–	–	0,063 С
10,0 – 19,9	0,07 С	0,027 С	–	–	0,053 С
20, 0 – 29,9	0,05 С	0,022 С	–	–	0,031 С
30,0 – 39,9	0,035 С	0,022 С	–	–	0,022 С
40,0 – 49,9	0,033 С	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	–	–	–	–
60,0 – 69,9	–	–	–	–	–
70,0 – 79,9	–	–	–	–	–

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

3.1. Средства измерений.

- Спектрофотометр или фотоколориметр, любого типа, пригодный для работы в ультрафиолетовой области.
- pH-метр любой марки.
- Весы аналитические лабораторные любого типа, 2 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Весы технические лабораторные, 4 кл. точности, ГОСТ 24104.
- Колбы мерные 1-100 (250, 500, 1000) – 2, ГОСТ 1770.
- Микропипетки на 50 мкдм^3, ГОСТ 20292.
- Пипетки 5-2-1 (2), ГОСТ 20292.
- Пипетки 2-2-5 (10, 25, 50, 100), ГОСТ 20292.
- Цилиндры мерные 1-5 (10, 25, 50, 100), ГОСТ 1770.
- Бюретки 1-2-10, ГОСТ 29251.

3.2. Вспомогательное оборудование, посуда.

- Механический встряхиватель для колб.
- Электропечь сопротивления, камерная лабораторная СНОЛ-1,6.2Б5.1/9, ТУ16.531.651-79 или аналогичная.

- Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева, ГОСТ 14419.
- Водяная баня, ТУ 46-29-602 или аналогичная.
- Сушильный шкаф ШС-40П, МРТУ42-1359-67 или аналогичный.
- Дистиллятор Д-4 (М-737), ТУ-64-1-3584-53 или аналогичный.
- Тигли платиновые 100-7, ГОСТ 6563.
- Чашки платиновые 115-4, ГОСТ 6563.
- Колбы конические термостойкие 100 (250, 500, 1000), ГОСТ 25336.
- Стаканы В-1-250 (300, 400, 1000) ТХС, ГОСТ 25336.
- Воронки ВФ-1-55 (75) – 140 (175), ГОСТ 25336.
- Воронка Бюхнера, ГОСТ 25336.
- Лодочки фарфоровые прямоугольные №3 ГОСТ 9147.
- Стаканчики тефлоновые, емкостью 5 $см^3$.
- Ступка фарфоровая или яшмовая.
- Тигли фарфоровые диаметром 30 мм, вместимостью 300 $см^3$, ГОСТ 9147.
- Стаканы из полиэтилена, вместимостью 300 $см^3$.

Допускается использование других типов средств измерений, вспомогательного оборудования и посуды, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных.

3.3. Стандартные образцы состава.

- Стандартные образцы состава (ГСО) или аттестованные смеси (АС) с аттестованным содержанием определяемых компонентов, установленным с погрешностью аттестации незначимой по сравнению с погрешностью методики (таблица 2). ГСО и АС должны быть близкими по составу и содержанию компонентов к анализируемым пробам.

3.4. Реактивы и материалы.

- Азотная кислота, хч, ГОСТ 4461.
- Серная кислота, хч, ГОСТ 2404.
- Соляная кислота, хч, ГОСТ 3118.
- Уксусная кислота, хч, ГОСТ 61.
- Фтористоводородная кислота, 40%, чда, ГОСТ 10484.
- Хлорная кислота, хч, ТУ 6-09-2878.
- Кислота аскорбиновая кристаллическая.
- Кислота винная, чда, ГОСТ 5817.
- Кислота сульфосалициловая, чда, ГОСТ 4478.
- Аммиак, 25 % раствор, хч, ГОСТ 3760.
- Аммоний молибденовокислый, хч, ГОСТ 3765.
- Аммоний хлористый, хч, ГОСТ 3773.
- Железо трехххлористое (хлорное) 6-ти водное, хч, ГОСТ 4147.
- Кали едкое, хч.
- Калий азотнокислый, хч, ГОСТ 4144.

- Калий марганцевокислый, стандарт-титр, 0,1 Н, ТУ 6-08-2540.
- Медь сернокислая (медь сульфат), ТУ 6-09-4525.
- Медь сернокислая (5-ти водная), хч, ГОСТ 4165.
- Натрий сернокислый (натрий сульфат), хч, ГОСТ 4166.
- Натрий сернистокислый безводный (натрий сульфит), чда, ГОСТ 195.
- Натрий тертраборнокислый (бура), чда, ГОСТ 4199.
- Натрий уксуснокислый, 3-водный, чда, ГОСТ 199.
- Натрий фтористый, чда, ГОСТ 4463.
- Цинк металлический, чда, ТУ 6-09-5294.
- Пероксид водорода, чда, ГОСТ 10929.
- Гидразин сернокислый, чда, ГОСТ 5841.
- Гидроксиламин гидрохлорид, чда, ГОСТ 5456.
- Алюминон, чда, ТУ 6-09-5205.
- 2,2'-дипиридил.
- Диантипирилметан, чда, ТУ 6-09-07-1257.
- Диэтилдитиокарбамат натрия, чда, ГОСТ 8864.
- Крахмал растворимый, ГОСТ 10163.
- Комплексон III, этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль, чда, ГОСТ 10652.
- Метол бесцветный.
- Сахароза.
- Спирт этиловый, хч, ТУ 6-09-1710.
- Триэтаноламин, ч, ТУ -09-40-642.
- Уротропин, ч, ТУ-6-09-09-353..
- Формалин.
- Формальдоксим, чда, ТУ 6-09-07-574.
- Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.
- Желатин пищевой, ГОСТ 11293.
- Конго, индикаторная бумага.
- α- или β-динитрофенол.
- Индикатор крезоловый красный, водорастворимый.
- Индикаторо ксиленоловый оранжевый.
- Индикатор пентаметоксикрасный.
- Индикатор тимофталексон.
- Метилоранж.
- Флуорексон.
- Эриохром черный ЭТ-00.
- Фильтры обеззоленные «синяя лента» диаметром 11 см, ТУ 6-09-1678.
- Фильтры обеззоленные «красная лента», диаметром 11-12,5 мм.

Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже чда.

4. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

Измерения проводятся в нормальных лабораторных условиях в соответствии с ГОСТ 15150.

Температура окружающего воздуха (20±5)°С.

Относительная влажность (80±5)%.

Атмосферное давление (84 - 106) кПа.

Частота переменного тока (50±1)Гц.

Напряжение в сети (220±10) В.

5. ОТБОР, ПОДГОТОВКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб горных пород и руд осуществляют по действующим у заказчика нормативным документам.

При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- цель анализа,
- место, время отбора,
- номер пробы,
- должность, фамилия отбирающего пробы, дата.

Подготовку и хранение проб выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-249-85 [34].

6. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА.

6.1. Подготовка прибора к работе.

Подготовку приборов к работе и оптимизацию условий измерения производят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Приборы должны быть поверены.

6.2. Приготовление вспомогательных растворов из реактивов.

6.2.1. Серная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем серной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.2. Соляная кислота, разбавленная 1:1. К объему дистиллированной воды приливают равный объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.3. Соляная кислота, разбавленная 1:3. К трем объемам дистиллированной воды приливают один объем соляной кислоты, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.4. Соляная кислота с молярной концентрацией 1 моль/дм^3. К 84 см^3 соляной кислоты приливают в мерной колбе на 1000 см^3 дистиллированную воду, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.5. Аскорбиновая кислота, 1,5 %-й раствор, свежеприготовленный. 1,500 аскорбиновой кислоты растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2.6. Винная кислота, 3 %-й раствор. 3,000 г винной кислоты растворяют в 97 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

6.2.7. Винная кислота, 10 %-й раствор. 10,000 г винной кислоты растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

6.2.8. Сульфосалициловая кислота, 20 %-й раствор. 20,000 г сульфосалициловой кислоты растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 3 месяца.

6.2.9. Аммиак, 20 %-й раствор. К четырем объемам аммиака (25 %-ного) прибавляют один объем дистиллированной воды. Раствор хранят в склянке с притертой пробкой. Срок хранения не ограничен.

6.2.10. Аммиак разбавленный 1:1. Смешивают равные объемы аммиака (25 %-ного) и дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Хранят в стеклянной емкости с притертой пробкой.

6.2.11. Аммиак разбавленный 1:2. Объем аммиака (25 %-ного) смешивают с двумя объемами дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Хранят в склянке с притертой пробкой.

6.2.12. Аммиак разбавленный 1:4. Объем аммиака (25 %-ного) смешивают с четырьмя объемами дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Хранят в склянке с притертой пробкой.

6.2.13. Кали едкое, 20 %-й раствор. 20,00 г едкого кали растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения 3-4 месяца. Раствор должен быть прозрачным.

6.2.14. Аммоний молибденовокислый, 5 %-й водный раствор (для определения SiO_2). Навеску 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500-600 $см^3$ кипящей воды. Остывший раствор фильтруют и доливают водой до 1 $дм^3$. Для длительного хранения раствора желательно пользоваться полиэтиленовой посудой.

6.2.15. Аммоний молибденовокислый, 5 %-ный водный раствор в 24 н серной кислоте (для определения P_2O_5). Навеску 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 300 $см^3$ кипящей воды, отфильтровывают в мерную колбу на 1 $дм^3$, по охлаждении добавляют 670 $см^3$ концентрированной серной кислоты (серную кислоту следует наливать только при помощи стеклянного сифона. Резиновую пробку для колбы в которой приготовляется раствор молибдата, следует предварительно прокипятить 3-5 минут в серной кислоте, разбавленной 1:1). Раствор охлаждают и доливают водой до метки. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.16. Железо хлорное, 0,1 %–ный раствор по Fe_2O_3. Навеску 2,0 г $FeCl_3$ или 3,4 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты, и доливают водой до 1 дм^3. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.17. Медь сернокислая, 5 %-ный раствор. 5,0 г сернокислой меди растворяют в колбе на 100 см^3 в дистиллированной воде. Раствор доливают дистиллированной водой до метки, перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.18. Натрий тетраборнокислый, 1,1 %-ный раствор. Навеску тетратборнокислого натрия 11,00 г растворяют в 700-800 см^3 кипящей воды и по охлаждении доливают водой до 1 дм^3. Срок хранения не ограничен.

6.2.19. Натрий фтористый, насыщенный раствор. Хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения не ограничен.

6.2.20. Цинк хлористый, 0,01 М раствор. Навеску металлического цинка 0,6538 г помещают в стакан емкостью 250 см^3, приливают 25 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют цинк при слабом нагревании. Раствор упаривают до объема 5-10 см^3, количественно переносят в мерную колбу на 1 дм^3 и доливают до метки водой. Титр раствора цинка по оксиду алюминия устанавливают по раствору стандартного образца (с учетом содержания в нем титана), прошедшему все стадии анализа (см. главу «Определение алюминия. Комплексонометрический фторидный метод»). Титр раствора рассчитывают по формуле:

$$T\ Zn/Al_2O_3 = \frac{(\%\,Al_2O_3 + \%\,TiO_2 \cdot 0{,}638) \cdot H \cdot V_2}{A \cdot 100 \cdot V_1},$$

где $\%\,Al_2O_3$ и $\%\,TiO_2$ - содержание Al_2O_3 и TiO_2 в стандартном образце;

H - навеска стандартного образца, г;

V_1 - общий объем раствора стандартного образца, см^3;

V_2 - объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятой для титрования, см^3;

A - объем раствора хлористого цинка, израсходованного на титрование комплексона после разрушения комплексоната алюминия фторидом, см^3;

0,638 - коэффициент пересчета TiO_2 на Al_2O_3.

6.2.21. Пероксид водорода, 3 %-ный раствор. К 90 $см^3$ дистиллированной воды прибавляют 10 $см^3$ 30 %-ного раствора пероксида водорода, перемешивают. Хранят в темной склянке с притертой пробкой. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.22. Гидразин сернокислый, 0,12 %-ный раствор. 1,200 г сернокислого гидразина растворяют в 1 $дм^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.23. Гидроксиламин солянокислый, 5 %-ный раствор. 5,00 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.24. Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор. 10,00 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.25. Уксусная кислота, разбавленная 1:9. К девяти объемам дистиллированной воды прибавляют один объем уксусной кислоты. Срок хранения не ограничен.

6.2.26. Буферная смесь (для приготовления 0,2 %-ного раствора алюминона). Навеску 55 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 $см^3$ воды, фильтруют и добавляют 250 $см^3$ уксусной кислоты разбавленной 1:9. Срок хранения не ограничен.

6.2.27. Алюминон, 0,2 %-ный раствор в ацетатном буферном растворе с pH=4,7. Навеску алюминона 2,000 г растворяют в 100 $см^3$ воды и кипятят 10 минут. Остывший раствор фильтруют, вливают в буферную смесь, доливают водой до 1 $дм^3$ и перемешивают. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в темноте. Величину pH полученного раствора проверяют при помощи pH-метра. Если значение pH окажется вне интервала 4,6-4,75, это значит, что раствор приготовлен неправильно (реактивы недостаточно чисты или не соблюдено отношение между количеством уксуснокислого натрия и уксусной кислоты). Колебания pH внутри указанного интервала не являются препятствием к использованию раствора. Подгонять значение pH к 4,7 добавлением того или иного реактива недопустимо. Это относится также к приготовлению буферного раствора (реактив 6.2.37).

6.2.28. 2,2'-дипиридил, 0,25 %-ный раствор. Навеску 2,2'-дипиридила 2,5 г растворяют в 1 $дм^3$ горячей воды с добавлением 1 $см^3$ 1 н раствора соляной кислоты. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.29. Диантипирилметан, 5 %-ный раствор в 1 н соляной кислоты. Навеску диантипирилметана 50 г растворяют в ~ 700 $см^3$ 1 н соляной кислоты, фильтруют в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доливают водой до метки той же кислотой. Раствор диантипирилметана может иметь розоватый оттенок вследствие загрязнения соляной кислоты и фильтровальной бумаги солями железа. Это не является препятствием к использованию

раствора, т.к. окраска исчезает при добавлении к анализируемому раствору аскорбиновой кислоты для восстановления железа.

6.2.30. Диэтилдитиокарбамат натрия, 5 %-ный водный раствор. 5,00 г диэтилдитиокарбамата натрия растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.31. Крахмал растворимый, 1 %-ный свежеприготовленный раствор. Навеску крахмала 0,2 г растворяют в 5 $см^3$ воды. Отдельно нагревают 15 $см^3$ воды, вливают в кипящую воду раствор крахмала и сразу снимают с плитки. Раствор охлаждают при комнатной температуре, накрыв стакан стеклом. В отсутствие растворимого крахмала можно использовать 0,5 %-ный раствор поливинилового спирта.

6.2.32. Триэтаноламин, разбавленный 1:3. Один объем триэтаноламина смешивают с тремя объемами дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен. Коричнево-желтая окраска раствора не является препятствием к его использованию.

6.2.33. Уротропин, 0,5 %-ный раствор. 0,500 г уротропина растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.34. Уротропин, 25 %-ный раствор. 25,00 г уротропина растворяют в 75 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.35. Уротропин, 0,5 %-ный раствор. 0,50 г уротропина растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

6.2.36. Формальдоксим, раствор. Навеску солянокислого гидроксиламина 4,00 г растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 5 $см^3$ 40 %-ного раствора формалина, доливают водой до 100 $см^3$ и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.37. Буферный раствор ацетатный, pH=4,7 (для фотометрического определения алюминия и железа). Навеску уксуснокислого натрия 55 г растворяют в 500 $см^3$ воды, фильтруют, прибавляют 250 $см^3$ уксусной кислоты, разбавленной 1:9, доливают водой до 1 $дм^3$ и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.38. Буферный раствор ацетатный, pH=5,5 (для комплексонометрического определения железа). Навеску уксуснокислого натрия 250 г и 20 $см^3$ ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 $дм^3$. Срок хранения не ограничен.

6.2.39. Буферный раствор хлоридно-аммиачный, pH=10,5 (для определения марганца). Навеску 70 г хлористого аммония растворяют в 400 $см^3$ воды, фильтруют, добавляют 600 $см^3$ 25 %-ного раствора аммиака и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.2.40. Раствор для восстановления (для определения диоксида кремния). Навеску 20,0 г бесцветного метола растворяют в 800 $см^3$ воды, добавляют 13 г безводного сернистокислого натрия, фильтруют и доливают водой до 1 $дм^3$. Раствор хранят в темной склянке не более 8-10 дней.

6.2.41. Раствор для разбавления. В платиновом тигле сплавляют при 900°С в течение 7-10 минут 3 г смеси для сплавления (см. п.6.2.42.). Остывший плав растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты 1:3, переносят в мерную колбу на 500 $см^3$ и доливают до метки водой. Срок хранения не ограничен.

6.2.42. Смесь для сплавления. Смесь состоит из двух компонентов: тетраборнокислого натрия (обезвоженного) и безводного углекислого натрия. Буру для обезвоживания помещают порциями по 8-10 г в фарфоровых чашках в муфельную печь. В течение двух часов поднимают температуру в муфеле до 300-400°С и выдерживают буру при этой температуре в течение приблизительно 4-х часов. Две весовые части соды и одну весовую часть обезвоженной буры тщательно истирают в яшмовой или фарфоровой ступке. Полученную смесь тщательно перемешивают в стеклянной банке с притертой крышкой до однородного состояния. Срок хранения не ограничен.

6.2.43. Комплексон III 0,001 М, 0,002 М, 0,005 М и 0,05 М растворы. Соответственно 0,3723, 0,7445, 1,8613 и 18,613 г комплексона III растворяют в небольшом количестве воды, фильтруют в мерную колбу на 1 $дм^3$ и доливают до метки водой. Титр раствора комплексона III по оксиду кальция устанавливают по стандартному образцу известняка, не содержащему мешающих элементов, или по соли кальция особой чистоты, например, по углекислому кальцию осч. 17-2. Титр раствора комплексона III по оксиду магния рассчитывают по титру, установленному по оксиду кальция, умножая его на соотношение $M_{MgO} : M_{CaO} = 0{,}7188$. Титр раствора комплексона III по оксиду железа устанавливают по стандартным образцам железной руды. Титр раствора комплексона III по кальцию и железу устанавливают в тех же условиях, в которых определяют эти элементы в анализируемом растворе. Теоретический титр составляет:

0,001 М раствора комплексона III по оксиду кальция - 0,00005608,

0,001 М раствора комплексона III по оксиду магния – 0,00004030;

0,002 М раствора комплексона III по оксиду кальция – 0,00011216,

0,002 М раствора комплексона III по оксиду магния – 0,00008061;

0,005 М раствора комплексона III по оксиду кальция - 0,0002804,

0,005 М раствора комплексона III по оксиду магния - 0,0002016,

0,005 М раствора комплексона III по оксиду железа - 0,0003992;

0,05 М раствора комплексона III по оксиду алюминия - 0,002548.

6.2.44. Индикатор α - или β- динитрофенол, 0,1 %-ный раствор. 0,100 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.45. Индикатор крезоловый красный водорастворимый, 0,1 %-ный раствор. 0,100 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.46. Индикатор пентаметоксикрасный, 0,1 %-ный спиртовой раствор. Навеску индикатора 0,1 г растворяют в 100 $см^3$ 96 %-ного спирта. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.47. Индикатор тимолфталексон, 0,1 %-ный раствор. 0,100 г индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не более 10-15 дней.

6.2.48. Метиловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор. 100 мг индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения не ограничен.

6.2.49. Ксиленоловый оранжевый 0,5 %-ный раствор. 500 мг индикатора растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.2.50. Флуорексон, 0,1 %-ный водный раствор. 0,100 г индикатора растворяют в 100$см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения 6 месяцев.

6.3. Приготовление градуировочных растворов.

6.3.1. Градуировочные растворы диоксида кремния, содержащие от 0 до 200 мкг SiO_2 в 1 $см^3$. Готовят, как указано в ходе анализа, серию растворов стандартных образцов силикатов, руд и других материалов, содержащих от 1 % до 95 % SiO_2 с интервалами через 10-12 % и не содержащих Ta, Nb, W и больших количеств Bi и Pb. Приготовленные растворы могут храниться длительное время. Для приготовления растворов можно использовать государственные стандартные образцы, образцы предприятия и их смеси. Навеска составляет 0,100 г. Некоторые стандартные образцы можно использовать для приготовления нескольких градуировочных растворов, беря разные навески (объем приготовленных растворов – 500 $см^3$).

6.3.2. Градуировочные растворы оксида алюминия.

6.3.2.1. Запасной раствор, содержащий 1 000 мкг Al_2O_3 в 1 $см^3$. Например, навеску 0,5060 г стандартного образца глинозема № 198-а, содержащего 98,827 % Al_2O_3, сплавляют в платиновом тигле с 5 г смеси для сплавления при 950°С в течение 20-25 минут. Остывший плав выщелачивают горячей водой (100-150 $см^3$), добавляют 100 $см^3$ разбавленной 1:3 соляной кислоты и после полного растворения плава переносят в мерную колбу на 500 $см^3$. Доливают водой до метки и перемешивают. Срок хранения не ограничен.

6.3.2.2. Раствор А, содержащий 100 мкг Al_2O_3 в 1 $см^3$. Готовят десятикратным разбавлением запасного раствора раствором для разбавления.

6.3.2.3. Раствор Б, содержащий 10 мкг Al_2O_3 в 1 см^3. Готовят десятикратным разбавлением раствора А раствором для разбавления.

Растворы стандартных образцов готовят из образцов, содержащих от 0,1 до 70 % Al_2O_3 и не содержащих мешающих элементов. Для приготовления градуировочных растворов берут навески от 0,05 до 0,5 г с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг SiO_2 в 500 см^3. Навески сплавляют с 3 г смеси для сплавления и продолжают как при приготовлении запасного стандартного раствора оксида алюминия.

6.3.3. Градуировочные растворы оксида железа, содержащие от 0 до 200 мкг Fe_2O_3 в 1 см^3. Готовят так, как указано в ходе анализа, серию растворов стандартных образцов силикатов, руд и других материалов, содержащих от 0,1 до 80 % Fe_2O_3 с интервалами 10-12 % и не содержащих мешающих примесей. Навески от 0,05 до 0,5 г берут с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг SiO_2 в 500 см^3.

6.3.4. Градуировочный раствор оксида марганца (II). В мерную колбу на 100 см^3 помещают такое количество ~ 0,05 н. раствора марганцевокислого калия (с установленным титром), чтобы в нем содержалось 5 мг MnO (1 см^3 точно 0,05 н. раствора $KMnO_4$ соответствует 0,7094 г оксида марганца (II)). Раствор разбавляют водой до 50-60 см^3, добавляют две капли концентрированной соляной кислоты, две капли 30 %-ного пероксида водорода, перемешивают (раствор при этом обесцвечивается), доливают водой до метки и снова перемешивают. В 1 см^3 этого раствора содержится 50 мкг оксида марганца (II).

Градуировочные растворы готовят также из стандартных образцов, содержащих от 0,05 до 60 % оксида марганца (II) и не содержащих мешающих элементов. Для приготовления растворов берут навески от 0,05 до 0,50 г с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг SiO_2 в 500 см^3. Навески сплавляют с 3 г смеси для сплавления и продолжают как указано в ходе анализа.

6.3.5. Градуировочный раствор диоксида титана, содержащие от 0 до 200 мкг TiO_2 в 1 см^3. Готовят как указано в ходе анализа серию растворов стандартных образцов силикатов, руд или других материалов, содержащих от 0,02 до 50 % диоксида титана и не содержащих мешающих элементов. Навески от 0,05 до 0,5 г берут с таким расчетом, чтобы полученные растворы содержали не более 100 мг SiO_2 в 500 см^3.

6.3.6. Градуировочные растворы пентаксида фосфора, содержащие от 0,2 до 70-80 мкг P_2O_5 в 1 см^3. Готовят так, как указано в ходе анализа,

серию растворов стандартных и контрольных образцов, содержащих от 0,1 до 40 % P_2O_5 с интервалом 0,5-1 % для содержаний до 4 % P_2O_5 и с интервалом 3-5 % для более высоких содержаний P_2O_5. Если в качестве стандартных образцов используются не природные материалы, а металлы и сплавы, которые нельзя сплавлять в платиновых тиглях, можно применять другие способы разложения, но конечный раствор не должен содержать нитрат-ионов.

6.4. Приготовление составных реагентов для определения кремния, алюминия, титана и железа.

При применении составных реагентов (С-реагентов) для определения кремния, алюминия, железа и титана условия образования окрашенных комплексов и измерения величины оптической плотности комплексов остаются такими же, какие указаны в методике при последовательном прибавлении реагентов, повышается лишь точность и производительность анализа.

***Примечание** - Объем всех С-реагентов дан в расчете на одну пробу.

6.4.1. С-реагент 1.
Вода – 40 см^3.
Молибдат аммония, 5 %-ный раствор - 5 см^3.
Всего 45 см^3.

6.4.2. С-реагент 2.
Вода – 40 см^3.
Раствор для разбавления
(реактив 6.2.41) - 5 см^3.
Молибдат аммония, 5 %-ный раствор - 5 см^3.
Всего 50 см^3.

6.4.3. С-реагент 3.
Вода – 20 см^3.
Винная кислота, 10 %-ный раствор - 5 см^3.
Раствор для разбавления
(реактив 6.2.40.) - 20 см^3.
Всего 45 см^3.

6.4.4. С-реагент 4.
Буферный раствор ацетатный, pH=4,7
(реактив 6.2.37) – 58,5 см^3.
Аскорбиновая кислота, 2 %-ный свежеприготовленный раствор - 3 см^3.
Гидроксид натрия, 1 М раствор – 3 см^3.
Крахмал растворимый, 1 %-ный раствор – 0,5 см^3.
Алюминон, 0,2 %-ный раствор - 25 см^3.
Всего 90 см^3.

6.4.5. С-реагент 5.
Буферный раствор ацетатный, pH=4,7
(реактив 6.2.37) – 68,5 $см^3$.
Аскорбиновая кислота, 2 %-ный свежеприготовленный раствор - 3 $см^3$.
Гидроксид натрия, 1 М раствор – 3 $см^3$.
Крахмал растворимый, 1 %-ный раствор – 0,5 $см^3$.
Алюминон, 0,2 %-ный раствор - 15 $см^3$.
Всего 90 $см^3$.

6.4.6. С-реагент 6.
Вода – 17 $см^3$.
Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор – 3 $см^3$.
Винная кислота, 3 %-ный раствор - 5 $см^3$.
Гидроксид натрия, 1 М раствор – 6 $см^3$.
Буферный раствор ацетатный, pH=4,7
(реактив 6.2.37) – 5 $см^3$.
2,2'-дипиридил, 0,25 %-ный раствор - 4 $см^3$.
Всего 40 $см^3$.

6.4.7. С-реагент 7.
Вода – 2 $см^3$.
Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор – 3 $см^3$.
Винная кислота, 3 %-ный раствор - 5 $см^3$.
Гидроксид натрия, 1 М раствор – 6 $см^3$.
Буферный раствор ацетатный, pH=4,7
(реактив 6.2.37) – 5 $см^3$.
2,2'-дипиридил, 0,25 %-ный раствор - 4 $см^3$.
Всего 25 $см^3$.

6.4.8. С-реагент 8.
Вода – 44 $см^3$.
Гидроксиламин солянокислый, 10 %-ный раствор – 6 $см^3$.
Винная кислота, 3 %-ный раствор - 10 $см^3$.
Гидроксид натрия, 1 М раствор – 12 $см^3$.
Буферный раствор ацетатный, pH=4,7
(реактив 6.2.37) – 10 $см^3$.
2,2'-дипиридил, 0,25 %-ный раствор - 8 $см^3$.
Всего 90 $см^3$.

6.4.9. С-реагент 9.
Вода – 13 $см^3$.
Кислота соляная, разбавленная 1:1 - 4 $см^3$.
Медь сернокислая, 5 %-ный раствор – 2 капли (0,1 $см^3$).
Аскорбиновая кислота, 1,5 %-ный свежеприготовленный раствор - 1 $см^3$.
Диантипирилметан, 5 %-ный раствор - 7 $см^3$.
Всего 25 $см^3$.

6.4.10. С-реагент 10.

Вода – 28 $см^3$.

Кислота соляная, разбавленная 1:1 - 4 $см^3$.

Медь сернокислая, 5 %-ный раствор – 2 капли (0,1 $см^3$).

Аскорбиновая кислота, 1,5 %-ный свежеприготовленный раствор - 1 $см^3$.

Диантипирилметан, 5 %-ный раствор - 7 $см^3$.

Всего 40 $см^3$.

6.4.11. С-реагент 11.

Вода – 26 $см^3$.

Кислота соляная, разбавленная 1:1 - 4 $см^3$.

Медь сернокислая, 5 %-ный раствор – 2 капли (0,1 $см^3$).

Аскорбиновая кислота, 1,5 %-ный свежеприготовленный раствор - 3 $см^3$.

Диантипирилметан, 5 %-ный раствор - 7 $см^3$.

Всего 40 $см^3$.

6.4.12. С-реагент 12.

Вода – 11 $см^3$.

Кислота соляная, разбавленная 1:1 - 4 $см^3$.

Медь сернокислая, 5 %-ный раствор – 2 капли (0,1 $см^3$).

Аскорбиновая кислота, 1,5 %-ный свежеприготовленный раствор - 3 $см^3$.

Диантипирилметан, 5 %-ный раствор - 7 $см^3$.

Всего 25 $см^3$.

6.5. Построение градуировочных графиков

Шкалу градуировочных растворов готовят с каждой партией исследуемых проб. Построение графиков для каждого элемента, определяемого по данной методике прямым или дифференцированным фотометрическим методом, различно. Поэтому эта процедура подробно описана ниже в описаниях анализа по каждому элементу.

6.6. Контроль стабильности градуировочной характеристики.

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят одновременно с измерением анализируемых растворов. Средствами контроля являются приготовленные растворы для градуировки (не менее трех растворов, отвечающих по концентрации определяемого элемента приблизительно началу, середине и концу градуировочного графика).

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для градуировки каждого раствора следующего условия:

$$|C - C_0| \le 0{,}33\,\Delta,$$

где C - результат контрольного измерения массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;

C_0 - значение массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки;

Δ - значение характеристики погрешности, соответствующее массовой концентрации определяемого элемента в растворе для градуировки (C_0). Значения Δ приведены в табл.2.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного градуировочного раствора, необходимо выполнить повторное его измерение с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика не стабильна, выясняют причины нестабильности градуировочной характеристики и повторяют контроль ее стабильности с использованием других растворов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ

7.1. Определение оксида кремния фотометрическим методом

7.1.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования желтого кремнемолибденового комплекса, восстановлении его и измерении оптической плотности синего раствора восстановленного кремнемолибденового комплекса. Желтый кремнемолибденовый комплекс $H_4 \cdot [Si \cdot (Mo_3O_{10})_4]$ образуется при взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония в слабокислом растворе (pH ~ 1,5). Для восстановления желтого комплекса используют метолсульфитный реагент [27, 33].

Синий комплекс отличается от желтого меньшей зависимостью оптической плотности от температуры, значительно большей устойчивостью во времени и более высокой селективностью и чувствительностью.

Синяя окраска восстановленного соединения развивается в течение часа и устойчива не менее двух суток. Максимум светопоглощения раствора синего комплекса находится при $\lambda = 815 нм$ [3, 7, 9, 11, 25, 27, 31, 33].

Оптическую плотность растворов синего комплекса можно измерять в широком интервале длин волн (560-815 нм). При измерении оптической плотности в более коротковолновой области снижается чувствительность определения, но расширяются пределы прямолинейной зависимости оптической плотности от концентрации диоксида кремния.

В рекомендуемых условиях оптическую плотность растворов измеряют в интервале длин волн 640-720 нм, пределы определяемых содержаний диоксида кремния составляют от 0,005 до 2,0 мг в 100 $см^3$ колориметрируемого раствора.

Определению кремния мешают фосфор, мышьяк и германий, также образующие цветные комплексные соединения с молибдатом аммония. Мешающее влияние этих элементов устраняют введением в раствор винной кислоты [32].

В присутствии больших количеств фтора (более 8-10 %), обладающего способностью в условиях анализа выщелачивать кремнекислоту из стекла посуды, результаты определения завышаются. При хранении растворов в полиэтиленовой посуде фтор не мешает определению при содержании его в пробе до 40 %.

Титан образует с молибдатом аммония труднорастворимое соединение, которое в присутствии винной кислоты растворяется с образованием бесцветного комплексного соединения и не мешает определению.

Обычно встречающиеся в силикатных материалах кальций, магний, алюминий, железо, марганец и др., а также цветные металлы (никель, кобальт, свинец, висмут, олово, медь, хром, цинк) и редкие элементы (цирконий, ванадий, редкоземельные элементы) не мешают определению.

При содержании от 0,2 до 40 % диоксид кремния определяют методом прямого фотометрирования на спектрофотометре при длине волн 700 нм ($\lambda = 640 нм$), на фотоколориметре с красным светофильтром № 14 ($\lambda = 720 нм$). Раствором сравнения при прямом фотометрировании служит раствор «контрольной пробы», прошедший все стадии анализа.

При содержании более 40 % диоксид кремния определяют дифференциальным методом [5] на тех же приборах. При измерении оптической плотности дифференциальным методом растворами сравнения служат прошедшие все стадии анализа растворы стандартных образцов, близких по содержанию определяемого элемента к анализируемым пробам.

При прямом фотометрировании для построения градуировочного графика используют растворы не менее десяти стандартных образцов, содержащих от 0,3 до 95 % диоксида кремния.

В присутствии больших количеств титана (>5 %) и фосфора (>10 %) оптическую плотность следует измерять не позже чем через час после прибавления реактивов.

Оптическую плотность растворов проб, содержащих до 40 % диоксида кремния, измеряют по отношению к раствору «контрольной пробы» методом прямого фотометрирования.

Оптическая плотность раствора «контрольной пробы», измеренная по отношению к раствору, в 100 $см^3$ которого содержится 2 $см^3$ HCl 1:3 и все реактивы для фотометрирования, обычно составляет от 0,005 до 0,010. Если оптическая плотность раствора «контрольной пробы» превышает это значение, то при дифференциальном методе стандартные образцы, используемые для приготовления растворов сравнения, следует снова сплавить с той же смесью для сплавления, что и анализируемые пробы.

Оптическую плотность растворов проб, содержащих более 40 % диоксида кремния, измеряют дифференциальным методом по отношению к одному из растворов сравнения наиболее близкому по окраске к анализируемому раствору. Перед измерением оптической плотности анализируемых растворов проверяют точность приготовления раствора сравнения. Для этого измеряют оптическую плотность раствора сравнения, содержащего 40-60 % диоксида кремния, по отношению к раствору «контрольной пробы» и сравнивают полученное содержание диоксида кремния с аттестованным значением, указанным в паспорте стандартного образца, из которого приготовлен данный раствор. Оптическую плотность следующего раствора сравнения, содержащего 60-75 % диоксида кремния, измеряют по отношению к ранее проверенному раствору сравнения и так далее.

7.1.2. Выполнение анализа

Из полученного при разложении навески исходного раствора объемом 500 $см^3$ берут аликвотную часть 5 или 10 $см^3$ и помещают ее в мерную колбу на 100 $см^3$. Приливают 45 $см^3$ С-реагента 1, если аликвотная часть составляет 10 $см^3$, или 50 $см^3$ С-реагента 2, если аликвотная часть составляет 5 $см^3$. Перемешивают и оставляют на 8-10 минут для развития желтой окраски кремнемолибденовой гетерополикислоты. С-реагенты прибавляют не более чем в пять колб одновременно, так как комплекс устойчив в течение 15 минут. Для восстановления желтого комплекса до синего растворы в колбах доливают С-реагентом 3 до метки и через час измеряют величину оптической плотности синего комплекса в кюветах с толщиной слоя 5 мм.

7.1.3. Построение градуировочных графиков

А. Для определения до 40 % диоксида кремния при измерении оптической плотности прямым методом.

Для построения градуировочного графика используют стандартные образцы, содержащие до 50 % диоксида кремния (п.6.3.).

Навеску стандартного образца 0,1000 г переводят в раствор, как указано в разделе "Переведение навески в раствор", и помещают в мерную колбу на 500 $см^3$. Серия растворов для построения графика должна содержать от 0,05 до 1,0 мг диоксида кремния в объеме 100 $см^3$. Для этого берут аликвотные части растворов стандартных образцов 5 или 10 $см^3$, добавляют 50-60 $см^3$ соответственно 50 $см^3$ С-реагента 2 или 45 $см^3$ С-реагента 1 и продолжают как в ходе анализа.

Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 мм прямым методом по отношению к раствору «контрольной пробы», прошедшей все стадии анализа.

По результатам измерений строят графики, откладывая по оси абсцисс содержание диоксида кремния в стандартных образцах (С, %), по оси ординат - оптическую плотность раствора (Д). График показан на рис. 1, поз. а.

Б. Для определения более 40 % диоксида кремния при измерении оптической плотности дифференциальным методом.

При построении градуировочного графика для измерения оптической плотности растворов кремнекислоты дифференциальным методом проводят две-три линии, параллельные линии графика, построенного для прямого фотометрирования, как это показано на рис. 1, поз. б и поз. в. Точки пересечения этих линий с осью абсцисс отвечают концентрации кремнекислоты в выбранных растворах сравнения. Для проверки угла наклона градуировочного графика используют растворы стандартных образцов, содержащих от 40 % и более диоксида кремния (реактив 6.3.1.).

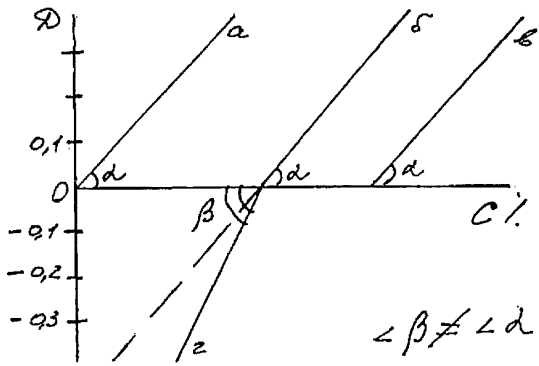

Рис. 1. Изменение угла наклона дифференциального градуировочного графика при переходе из области положительных значений Д в область отрицательных значений

Серия растворов для проверки графика должна содержать от 0,08 до 2,0 мг диоксида кремния в объеме 100 $см^3$ мл. Для этого берут аликвотные части растворов стандартных образцов 10 $см^3$, добавляют 50-60 $см^3$ воды и продолжают, как указано в ходе анализа.

При использовании дифференциального графика наиболее правильные результаты получаются при измерении оптической плотности растворов, концентрация кремнекислоты в которых (C) близка к концентрации кремнекислоты в растворе сравнения (C_0). Например, оптическую плотность растворов стандартных образцов, содержащих 45-60 % диоксида кремния, следует измерять по отношению к раствору, содержащему 40 % диоксида кремния. Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной слоя 5 мм. Полученные значения оптической плотности наносят на соответствующую по содержанию диоксида кремния линию графика (три-четыре точки).

Градуировочные дифференциальные графики должны иметь тот же угол наклона, что и прямой график (α). Если же полученные значения оптической плотности не ложатся на линию графика, то есть, образуют иной угол наклона, то необходимо найти причины отклонения.

При измерении оптической плотности растворов дифференциальным методом возможен случай, когда концентрация диоксида кремния в анализируемом растворе (C_x) будет меньше концентрации диоксида кремния в растворе сравнения (C_0). В таком случае измерения выполняют в обратном порядке, то есть кюветы взаимно меняют местами и строят график, условно принимая, что величина оптической плотности имеет отрицательный знак (рис. I, поз. г). Можно также воспользоваться раствором сравнения с меньшей концентрацией и графиком, расположенным выше оси абсцисс. Если кюветы оптически равноценны, угол наклона линии «г» (β) будет равен углу α. Если же углы α и β не равны, то положение кювет, при котором строился график, должно быть зафиксировано, чтобы в том же порядке измерять анализируемые растворы.

Содержание диоксида кремния рассчитывают по градуировочным графикам, построенным в координатах: оптическая плотность (Д) - содержание диоксида кремния в пробе (C, %).

Если содержание диоксида кремния должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$, где a - содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105-110°С.

Дополнение

Определение диоксида кремния в карбонатных породах и в других материалах, содержащих менее 8-10 % кремнекислоты

Для определения диоксида кремния берут навеску 0,50 г и переводят ее в раствор, сплавляя с тем же количеством смеси для сплавления, что и в основной методике. Раствор помещают в мерную колбу на 500 см^3.

Оптическую плотность аликвотной части раствора измеряют в кювете с толщиной сдоя 10 мм по отношению к раствору «контрольной пробы».

Для построения градуировочного графика используют стандартные образцы карбонатных горных пород с аттестованным содержанием оксида кремния. При построении графика по оси ординат откладывают оптическую плотность растворов стандартных образцов, по оси абсцисс - содержание диоксида кремния в них (%). Так как график строится для навески стандартных образцов 0,10 г, а навеска анализируемого материала составляет 0,50 г, то по оси абсцисс следует откладывать паспортное содержание SiO_2 в стандартных образцах, деленное на пять.

Чтобы повысить чувствительность определения диоксида кремния, оптическую плотность измеряют на спектрофотометре при длине волны ~ 800 нм.

7.2. Определение оксида алюминия фотометрическим методом

7.2.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования комплексного соединения алюминия с алюминоном красного цвета (красный лак) и измерении оптической плотности его коллоидного раствора. Лак образуется в ацетатном буферном растворе при pH 4,7±0,02, при комнатной температуре [2, 10]. Это соединение нерастворимо в воде [4], и для удержания его в коллоидном состоянии применяют крахмал (крахмал можно заменить поливиниловым спиртом – реактив 6.2.31). Для контроля pH среды используют индикатор α - или β - динитрофенол (переход окраски соответственно при pH 2,4 - 4,4 и 2,4 - 4,0). Окраска развивается 3 – 4 часа и устойчива в течение двух часов. Максимум поглощения раствора цветного соединения находится при $\lambda = 530 - 540$ нм, максимум поглощения раствора алюминона - при 520 нм.

В отсутствие тетраборат-ионов зависимость оптической плотности колориметрируемого раствора от концентрации остается линейной в интервале от 2 до 50 мкг Al_2O_3 в 100 дм^3 раствора при использовании 30 мг алюминона и в интервале от 50 до 200 мкг Al_2O_3 при использовании 50 мг алюминона. При большей концентрации Al_2O_3 выпадает осадок комплексного соединения алюминия с алюминоном. В этом случае следует вводить тетраборат натрия для удержания комплексного соединения алюминия с алюминоном в растворе.

Тетраборат-ион заметно снижает оптическую плотности растворов как свободного алюминона, так и соединения его с алюминием. Поэтому анализируемые растворы и растворы для построения градуировочных графиков должны содержать одинаковое количество тетрабората. При использовании алюминона марки ТУ-П-59-69 1973 экстра (реактив 6.2.27.) прямолинейная зависимость оптической плотности от концентрации сохраняется до концентрации Al_2O_3 650 – 700 мкг в 100 дм^3 (рис. 2 «I»). Для этого достаточно 20 мг тетрабората натрия, то есть столько, сколько вносится в аликвотную часть раствора (10 см^3) из смеси для сплавления. При изменении марки алюминона этого количества тетратбората натрия может оказаться недостаточно (см. Дополнение I).

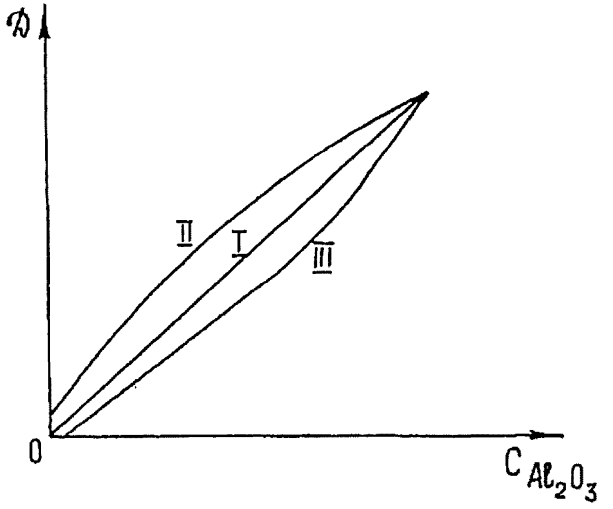

Рис. 2. Градуировочные графики для определения алюминия:
I - при оптимальном количестве тетраборат-ионов;
II - при недостаточном количестве тетраборат-ионов;
III -- при избыточном количестве тетраборат-ионов.

Кроме алюминия, в условиях анализа цветные соединения с алюминоном образуют также перечисленные ниже элементы, если их содержание в 100 $дм^3$ раствора выше следующего: титан – 60 мкг; хром – 50 мкг; бериллий – 50 мкг; ванадий – 40 мкг; кобальт – 5 мкг; цирконий – 60 мкг; РЗЭ-иттриевая группа и торий – 1000 мкг; РЗЭ-цериевая группа – 1000 мкг.

Железо, которое также образует с алюминоном цветное соединение, при содержании его до 1800 мкг в 100 $дм^3$ раствора восстанавливается аскорбиновой кислотой и в присутствии тетраборат-ионов не мешает определению алюминия.

Цинк, медь, свинец, марганец, никель, фосфор не мешают определению алюминия при их содержании до 1000 мкг каждого элемента. Не мешают также высокие (до 2000 мкг) содержания диоксида кремния.

Фтор связывает алюминий в более прочный комплекс, чем алюминон. Поэтому при содержании фтора более 4-10 мкг в колориметрируемом растворе его следует удалить нагреванием раствора с серной кислотой.

Хром при содержании его в пробе выше 2-5 % рекомендуется удалять отгонкой в виде хлористого хромила.

Данные о влияния мешающих элементов относятся к случаю использования 50 мг алюминона в колориметрируемом растворе.

На оптическую плотность соединения алюминия с алюминоном влияет солевой состав раствора. Для получения точных результатов необходимо строго соблюдать одинаковую концентрацию ацетат-ионов в анализируемых растворах и в растворах, приготовляемых для построения градуировочных графиков (при приготовлении новой порции раствора алюминона и буферного раствора следует построить для работы новый график).

Оптическая плотность окрашенных растворов зависит от температуры, поэтому разница в температуре при построении градуировочных графиков и при фотометрировании анализируемых растворов не должна превышать 5-6°С. Оптическую плотность измеряют прямым методом на фотоколориметре. При использовании спектрофотометра нарушается прямолинейная зависимость оптической плотности растворов от концентрации алюминия.

Метод рекомендуется для определения оксида алюминия при его содержании от 0,1 до 75 %.

7.2.2. Выполнение анализа

А. Для проб с большим содержанием алюминия (более 1-2 % Al_2O_3).

В мерные колбы на 100 $см^3$ помещают 5 $см^3$ (при предполагаемом содержании Al_2O_3 35 - 60 % или 10 $см^3$ (при предполагаемом содержании Al_2O_3 1 – 35%) исходного анализируемого раствора. Если объем взятой аликвотной части меньше 10 $см^3$, доливают до 10 $см^3$ раствором для разбавления (реактив 6.2.41). При применении алюминона марки ТУ-11-59-69-1973-экстра добавляют 15 $см^3$ 1,1 %-ного раствора тетраборнокислого натрия (см. Дополнение I).

Затем доливают до метки С-реагентом 4, если в пробе содержится более 1-2 % Al_2O_3 , или С-реагентом 5, если содержание Al_2O_3 менее 1-2 %.

При анализе железных руд и материалов с большим содержанием железа (>20 % Fe_2O_3) аликвотную часть 5 или 10 $см^3$ исходного раствора помещают в колбу на 100 $см^3$. Если объем аликвотной части меньше 10 $см^3$, доливают до этого объема раствором для разбавления (реактив 6.2.41). Добавляют 3 $см^3$ 2 %-ного раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 10 мин для полного восстановления железа. Затем доливают до метки С-реагентом 4 или С-реагентом 5 (в зависимости от содержания Al_2O_3), из состава которых исключена аскорбиновая кислота, и далее продолжают как в ходе анализа.

Через четыре часа измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре с зеленым светофильтром (максимум поглощения при

$\lambda = 500 - 600$ *нм* в кювете с толщиной слоя 5 мм по отношению к раствору, содержащему 10 см^3 раствора для разбавления и все остальные реактивы. Так как при длительном стоянии кюветы в фотоколориметре раствор нагревается, а окраска растворов зависит от температуры, то после каждых пяти-семи измерений следует обновлять раствор сравнения в кювете, чтобы температура анализируемого раствора и раствора сравнения была одинаковой.

Б. Для проб с малым содержанием алюминия (менее 1 % Al_2O_3).

Анализ выполняют так же, как и при определении больших содержаний алюминия, но с некоторыми изменениями:

а) не вводят в раствор дополнительного количества тетрабората натрия сверх того, что в нем содержится;

б) уменьшают количество алюминона до 15 см^3;

в) при измерении оптической плотности применяют кювету с толщиной слоя 20 ила 30 мм.

Допустимое содержание фтора в колориметрируемом объеме в этих условиях составляет 3-5 мкг.

7.2.3. Построение градуировочных графиков

Для всего интервала определяемых содержаний алюминия в колбах на 100 см^3 готовят серию стандартных растворов и растворов стандартных образцов. Если аликвотная часть менее 10 см^3, доливают до этого объема раствором для разбавления (реактив 6.2.41). При определении содержания алюминия более 1-2 % растворы доливают до метки С-реагентом 4, менее 1-2 % - С-реагентом 5. Величину оптической плотности растворов измеряют через четыре часа.

Для проверки правильности приготовления стандартного раствора оксида алюминия на эти графики наносят результаты измерения оптической плотности растворов нескольких стандартных образцов.

7.2.4. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида алюминия вычисляют по формуле:

$$\% Al_2O_3 = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{a \cdot H \cdot 10^6},$$

где C_x - количество Al_2O_3, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - общий объем исходного раствора, см^3;

a - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска, г

Если содержание оксида алюминия должно быть пересчитано на абсолютно сухое вещество, то полученный результат (%) умножают на величину $\frac{100}{100-a}$,

где a - содержание гигроскопической воды (%), определенное высушиванием отдельной навески при 105-110°С.

Дополнение I

При использовании алюминона новой партии следует установить, какое количество тетрабората необходимо для получения прямолинейной зависимости оптической плотности раствора от концентрации алюминия.

Для этого строят градуировочный график в пределах концентрации оксида алюминия от нуля до 600-700 мкг в 100 $см^3$ раствора. Если график прямолинеен, проходит через начало координат (кривая I, рис. 2) и концентрации оксида алюминия 190 мкг отвечает оптическая плотность 0,070-0,080, то добавлять тетраборат не надо. Если же график имеет вид кривой II (рис. 2), то следует рассчитать, какое количество тетрабората необходимо добавить в раствор. При расчете исходят из того, что 100 мг тетрабората снижают оптическую плотность раствора приблизительно на 0,005-0,007 (при концентрации оксида алюминия 100 мкг в 100 $см^3$ раствора). Если добавлен избыток тетрабората, то график принимает вид кривой III (рис.2), и, следовательно, количество добавляемого тетрабората надо уменьшить.

Дополнение II

Определение алюминия в материалах, содержащих более 0,2 - 1,0 % фтора

При анализе материалов, содержащих более 0,2-1,0 % фтора, необходимо удалить из раствора фтор (одновременно удаляются бор и кремнекислота).

В платиновую чашку помещают аликвотную часть (50 $см^3$) исходного анализируемого раствора и выпаривают на плитке со слабым нагреванием приблизительно до объема 15 $см^3$. В остывшую чашку добавляют 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 3 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают и осторожно нагревают до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении раствора стенки чашки тщательно обмывают водой (обязательно от краев чашки), снова нагревают до появления густых паров и еще раз тщательно обмывают стенки чашки. Затем нагревают до начала кристаллизации солей (почти полное удаление кислоты). Выпаривать досуха не рекомендуется, так как могут быть потери от разбрызгивания. К остатку в чашке добавляют 5 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают, количественно переносят в стакан емкостью 50 или 100 $см^3$ и нагревают до полного растворения солей. Раствор переносят в мерную колбу на 50 $см^3$, по охлаждении доливают водой до метки и перемешивают. Для определения алюминия аликвотную часть

этого раствора 10 $см^3$ или меньше (в последнем случае доливают водой до 10 $см^3$) помещают в мерную колбу на 100 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора для разбавления (реактив 6.2.41) и далее продолжают по основному ходу анализа.

Содержание оксида алюминия находят по градуировочному графику, построенному так же, как при обычном определении алюминия, с тем только изменением, что для сохранения солевого состава в колбы перед прибавлением реактивов добавляют по 10 $см^3$ воды.

Дополнение III

Определение алюминия в материалах, содержащих более 5 % оксида хрома

При анализе материалов, содержащих более 5 % Cr_2O_3, хром удаляют из раствора, отгоняя его в виде хлористого хромила.

В стакан емкостью 250 $см^3$ помещают аликвотную часть исходного анализируемого раствора 100 $см^3$, выпаривают до объема 10 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ хлорной кислоты и упаривают до появления паров последней. Продолжая нагревание, в горячий раствор добавляют по каплям концентрированную соляную кислоту. При этом выделяются оранжево-красные пары хлористого хромила. Остающийся в растворе хром восстанавливается и окрашивает раствор в зеленый цвет. Стакан накрывают стеклом и продолжают нагревать до перехода зеленой окраски в оранжевую. Снимают стекло и снова добавляют соляную кислоту. Добавление кислоты и нагревание продолжают до прекращения выделения паров хлористого хромила и получения бесцветного или слабо-желтого раствора. Раствор переносят в платиновую чашку, упаривают до ~ 15 $см^3$, охлаждают, добавляют 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 3 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и для удаления бора и фтора обрабатывают раствор так, как описано в Дополнении II. После растворения солей раствор переносят в мерную колбу на 100 $см^3$, доливают до метки водой, перемешивают, берут аликвотную часть и определяют оксид алюминия как в Дополнении II.

7.3. Определение оксида алюминия комплексонометрическим методом

7.3.1. Сущность метода

Ионы алюминия образуют с комплексоном III прочный комплекс (комплексонат алюминия), pK которого составляет 16,13. Реакция проходит полностью при нагревании раствора. Максимальный выход комплекса наблюдается при pH = 3,5 - 4,5. При такой кислотности большая часть ионов алюминия гидролизуется. Это замедляет образование комплексоната и не позволяет применять прямой метод титрования.

Определению алюминия мешают железо III, титан, хром III, медь, цинк, свинец, марганец, цирконий и кальций при большом его содержании, также образующие комплексонаты с комплексоном III.

В отсутствие мешающих элементов алюминий определяют обратным титрованием, оттитровывая избыток комплексона III раствором соли цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым при pH = 5,5.

В присутствии мешающих элементов применяют косвенный фторидный метод титрования. В анализируемый раствор вводят с избытком комплексон III, связывающий в комплексонаты алюминий и все мешающие элементы. Избыток комплексона оттитровывают раствором соли цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым. Затем избирательно разрушают комплексонаты алюминия, титана и циркония фторидом натрия и освободившийся комплексон титруют раствором соли цинка с тем же индикатором. Таким образом определяют сумму алюминия, титана и циркония. Титан определяют фотометрическим методом и при расчете содержания алюминия вносят поправку. Содержание циркония в описываемом варианте метода не определяется и поправка на него не вносится, поэтому в присутствии циркония получаются завышенные результаты определения алюминия.

Константы нестойкости комплексоната и фторида алюминия близки, вследствие чего комплексонат алюминия разрушается фторидом натрия на 96-98%. Поэтому титр раствора комплексона по алюминию устанавливают по стандартному или контрольному образцу, соответствующему по содержанию алюминия анализируемому материалу.

Метод рекомендуется для определения алюминия в материалах, содержащих более 40% Al_2O_3.

7.3.2. Выполнение анализа

Аликвотную часть исходного анализируемого раствора 100 $см^3$ помещают в коническую колбу емкостью 500 $см^3$, добавляют 7 - 8 $см^3$ 0,05 М раствора комплексона III (реактив 6.2.43), нагревают раствор до кипения, осторожно нейтрализуют 20%-ным раствором аммиака в присутствии индикатора метил-оранжевого до перехода красного цвета раствора в желто-зеленый. В горячий раствор добавляют 20 $см^3$ раствора ацетатного буфера с pH = 5,5 (реактив 6.2.38). К остывшему раствору приливают 3 - 4 капли 0,5 %-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют избыток комплексона 0,01 М раствором хлористого цинка (реактив 6.2.20) до перехода цвета раствора от желтого к красно-малиновому или бурому. Объем раствора хлористого цинка, пошедшего на титрование, не учитывают. К оттитрованному раствору добавляют 20 $см^3$ насыщенного раствора фторида натрия, кипятят 2 – 3 минуты и оставляют на четыре часа или на ночь. Затем добавляют 2 – 3 капли раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают 0,01 М раствором хлористого цинка вытесненный фторидом комплексон, количество

которого эквивалентно суммарному содержанию алюминия и титана. Объем пошедшего на титрование раствора соли цинка точно фиксируется.

7.3.3. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида алюминия вычисляют по формуле:

$$\%\ Al_2O_3 = \frac{K \cdot Б \cdot T \cdot V \cdot 100}{a \cdot H} - 0{,}6380\ г \cdot Г,$$

где K - коэффициент для пересчета объема раствора хлористого цинка на объем раствора комплексона III;

$Б$ - объем 0,01 М раствора хлористого цинка, пошедшего на титрование вытесненного фторидом комплексона III, $см^3$;

T - титр раствора комплексона III по Al_2O_3, $г/см^3$ (устанавливается по раствору стандартного образца, прошедшему все стадии анализа);

V - объем исходного анализируемого раствора, $см^3$;

a - объем аликвотной части анализируемого раствора, взятой для определения, $см^3$;

H - навеска, г;

$Г$ - содержание TiO_2 в пробе, %;

0,6380 $г$ - коэффициент пересчета TiO_2 (%) на Al_2O_3 (%).

7.4. Определение оксида железа (общ.) фотометрическим методом

7.4.1. Сущность метода

Метод определения железа основан на реакции образования комплексного соединения двухвалентного железа с 2,2' - дипиридилом. Раствор красителя бесцветен, раствор комплексного соединения - винно-красного цвета. Максимумы поглощения раствора этого соединения лежат при 436 и 546 нм. Оптимальная область фотометрирования на фотоколориметре - 500 нм. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса равен 8 000 [1]. Оптическая плотность постоянна в интервале pH 3,5 – 8. Для установления кислотности раствора используют индикатор пентаметоксикрасный (малиновая окраска исчезает при pH 1,2 - 3,4) и ацетатный буфер с pH = 4,7. Для удержания больших количеств железа в реакционноспособной форме при такой кислотности необходимо присутствие в растворе тетраборат-иона (не менее 0,02 г буры в 50 $см^3$). Окраска развивается в течение 30 минут и устойчива не менее двух суток. В рекомендуемых условиях зависимость оптической платности от концентрации железа остается линейной в интервале от 1,5 до 900 мкг оксида железа в 50 $см^3$ раствора.

Для восстановления железа III до двухвалентного состояния используют гидроксиламин [23].

Ряд элементов, кроме железа, образуют с 2,2' - дипиридилом. как окрашенные (медь, хром, кобальт, никель), так и бесцветные, но трудно диссоциирующие соединения (серебро, висмут, кадмий, ртуть, цинк, бериллий, молибден, вольфрам, уран, олово [20, 21, 23, 28]). Однако присутствие в 50 $см^3$ раствора 1000 мкг цинка, 600 мкг меди и хрома, 200 мкг олова, 50 мкг никеля и кобальта, 20 мкг висмута, кадмия, бериллия, молибдена и вольфрама, 2 мкг серебра, ртути, урана не влияет на величину оптической плотности раствора железа II.

Для предотвращения гидролиза алюминия и титана применяют винную кислоту, связывающую их в хорошо растворимые комплексные соединения.

Фосфор снижает оптическую платность окрашенных растворов, однако в присутствии винной кислоты этого явления не наблюдается.

Кремний, кальций, магний, марганец не влияют на результаты определения железа.

При содержании железа от 0,03 до 25 % (в расчете на оксид) его определяют методом прямого фотометрирования на спектрофотометре, фотоколориметре.

При больших содержаниях (25 – 70 % Fe_2O_3) железо определяют дифференциальным методом [5] на фотоколориметре.

Для построения градуировочных графиков и приготовления растворов сравнения используют растворы стандартных образцов, содержащих 0,05 – 70 % оксида железа.

7.4.2. Выполнение анализа

В мерную колбу на 50 $см^3$ помещают аликвотную часть исходного анализируемого раствора 25 $см^3$ при содержании оксида железа менее 0,5 %; 10 $см^3$ при содержании от 0,5 до 45 %; 5 $см^3$ при содержании более 45 % (в последнем случав (45%) аликвотную часть раствора можно поместить в мерную колбу на 100 $см^3$ и удвоить количество прибавляемых реактивов).

Таким образом, в колориметрируемом растворе содержится не более 1 мг оксида железа. Если объем аликвотной части раствора менее 10 $см^3$, добавляют раствор для разбавления (реактив 6.2.41) до 10 $см^3$.

Затем доливают до метки С-реагентами 6, 7 или 8 в зависимости от объемов аликвотной части раствора и мерной колбы (таблица 3). Через 30 минут измеряют величину оптической плотности раствора.

Таблица 3

Условия выявления окраски комплекса

Объем аликвотной части раствора, $см^3$	Объем колбы, $см^3$	С-реагент
25	50	7
10	50	6
5	50	6
5	100	8

При содержании оксида железа до 25 % оптическую плотность раствора измеряют прямым методом:

- до 3,5 % - в кювете с толщиной слоя 50 мм,
- от 3,5 до 25 % - в кювете с толщиной слоя 5 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор «контрольного опыта»: 25 или 10 $см^3$ раствора помещают в колбу на 50 $см^3$, добавляют все реактивы и доливают до метки водой.

Оптическую плотность измеряют на спектрофотометрах в области ~ 500 нм, на фотоколориметре в области $\lambda_{max} = 480 - 520$ *нм*.

7.4.3. Построение градуировочного графика для прямого фотометрирования при содержании оксида железа до 25 %

Серия растворов для построения градуировочного графика должна содержать от 0,0 до 500 мкг оксида железа в объеме 50 $см^3$. Для этого в мерные колбы на 50 $см^3$ помещают 10 $см^3$ растворов стандартных образцов (п. 6.3.3.) и доливают до метки С-реагентом 6. Величину оптической плотности растворов измеряют через 30 минут.

По результатам измерения оптической плотности растворов строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание оксида железа в 50 $см^3$ (мкг), по оси ординат - величину оптической плотности.

7.4.4. Построение градуировочного графика для дифференциального фотометрирования при содержании оксида железа более 25 %

При содержании оксида железа более 25 % оптическую плотность растворов измеряют дифференциальным методом на фотоколориметре со светофильтрами, λ_{max} которого составляет 490-500 нм. Для построения градуировочного графика готовят серию растворов, содержащих от 250 до 900 мкг оксида железа в объеме 50 $см^3$, для чего в мерные колбы на 50 $см^3$ помещают по 10 $см^3$ растворов стандартных образцов (п. 6.3.3.) и далее поступают, как указано в ходе анализа.

Оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной слоя 5 $см^3$ по отношению к тому раствору стандартного образца, который наиболее близок по интенсивности окраски к испытуемому раствору.

Дифференциальные графики строят с тем же углом наклона, что в прямой градуировочный график, с кюветой такой же толщины и проверяют его по результатам измерения оптической плотности прошедших все стадии анализа растворов стандартных образцов.

7.4.4. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида железа вычисляют по формуле:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{a \cdot H \cdot 10^6},$$

где C_x - количество Fe_2O_3, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска, г.

7.5. Определение оксида железа комплексонометрическим методом

7.5.1. Сущность метода

Метод основан на способности трехвалентного железа образовывать с комплексоном Ш в солянокислом растворе при pH = 1,0 - 1,1 прочное растворимое комплексное соединение соломенно-желтого цвета. В качестве металлоиндикатора используется сульфосалициловая кислота, образующая в этих условиях с железом комплексное соединение красно-фиолетового цвета, менее прочное, чем комплексонат. Для окисления железа до трехвалентного состояния анализируемый раствор кипятят с азотной кислотой. Величину pH раствора устанавливают по изменению цвета сульфосалицилата железа (pH = 3 – 4) при добавлении аммиака и рассчитанного количества соляной кислоты. Перед титрованием анализируемый раствор нагревают до t=50-60°С. Титруют 0,005 М раствором комплексона Ш.

Метод применим для определения железа в образцах, содержащих от 2 до 70 % оксида железа и не содержащих циркония и ванадия.

Определению железа комплексометрическим методом мешают никель и медь при их содержании 3 – 6 % каждого.

7.5.2. Выполнение анализа

В стакан емкостью 300 см^3 помещают 100 см^3 исходного анализируемого раствора, добавляют 3 см^3 концентрированной азотной кислоты, покрывают стакан стеклом и кипятят 5 – 7 минут для полного окисления железа. К горячему раствору приливают 3 - 5 см^3 20 %-ной сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют разбавленным 1:1 аммиаком до перехода цвета раствора от красно-фиолетового до красновато-

оранжевого. Добавляют 9 см^3 I н раствора соляной кислоты для установления pH = 1 - 1,1 и титруют при 50-60°С 0,005 М раствором комплексона III при перемешивании магнитной мешалкой до полного исчезновения красной окраски сульфосалицилата железа. При малом содержании железа раствор в точке эквивалентности приобретает слабо желтый цвет, при более высоких содержаниях становится интенсивно-желтым с зеленоватым оттенком (Окраска комплексоната железа).

7.5.3. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида железа вычисляют по формуле:

$$\% Fe_2O_3 = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H},$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/см^3 оксида железа;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование железа в аликвотной части исходного раствора, см^3;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование железа в аликвотной части раствора «контрольного опыта», см^3;

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

7.6. Определение титана фотометрическим методом

7.6.1. Сущность метода

Метод основан на способности четырехвалентного титана образовывать с диантипирилметаном прочное комплексное соединение желто-оранжевого цвета. Реакция проходит в 0,3 – 6 н. растворе соляной кислоты. В этом интервале оптическая плотность постоянна. Окраска развивается в течение 45 минут и остается устойчивой несколько месяцев (при отсутствии железа) [16, 17].

Максимум поглощения раствора лежит при 380 нм, раствор самого красителя бесцветен. Условный молярный коэффициент погашения раствора комплекса титана с диантипирилметаном равен 18 000. В рекомендуемых условиях зависимость оптической плотности от концентрации титана остается линейной в интервале от 0,5 до 2 000 мкг в 50 см^3 раствора. Оптическую плотность измеряют на спектрофотометре и фотоколориметре.

Кроме титана цветные соединения с диантипирилметаном образуют также трехвалентное железо и пятивалентный ванадий. Эти же элементы с низкими валентностями не дают цветных соединений, поэтому их предварительно восстанавливают. В кислой среде лучшим восстановителем для железа и ванадия является аскорбиновая кислота [18]. Для ускорения восстановления в качестве катализатора применяют раствор сернокислой меди [12].

Хром, никель, кобальт при содержании в фотометрируемом растворе более 0,6 мг мешают определению титана с диантипирилметаном собственной окраской. При прямом фотометрировании растворов с повышенным содержанием этих элементов можно в качестве раствора сравнения использовать анализируемый раствор без добавления диантипирилметана.

Висмут и сурьма образуют с диантипирилметаном белые труднорастворимые осадки, не мешающие фотометрированию.

Ниобий и тантал не взаимодействуют с диантипирилметаном.

Винная кислота несколько замедляет образование окраски комплекса титана с диантипирилметаном.

Если в растворе присутствует хлорная кислота, то она должна быть предварительно удалена из раствора, так как в противном случае диантипирилметан выпадет в осадок.

Диоксид титана при содержании его от 0,02 до 15 % определяют методом прямого фотометрирования на спектрофотометре или на фотоколориметре. Для построения градуировочных графиков и для приготовления растворов сравнения используют стандартные образцы, содержащие 0,05-15 % диоксида титана.

При дифференциальном измерении оптической плотности метод может быть использован для определения титана при его содержании более 15 % в расчете на диоксид.

7.6.2. Выполнение анализа

При содержании диоксида титана менее 0,15 % в мерную колбу на 50 $см^3$ помещают 25 $см^3$ исходного анализируемого раствора (при более высоких содержаниях 10 $см^3$).

Если аликвотная часть раствора составляет 25 $см^3$, доливают до метки С-реагентом 9, если 10 $см^3$ – С-реагентом 10.

При определении титана в железных рудах раствор в колбе доливают до метки С-реагентом 11 при аликвотной части 10 $см^3$ и С-реагентом 12 при аликвотной части 25 $см^3$.

Цвет соединения титана с диантипирилметаном изменяется от зеленовато-желтого (при малых содержаниях) до золотисто-оранжевого.

Через 1-6 часов измеряют оптическую плотность растворов, сравнивая ее с оптической плотностью раствора, в 50 $см^3$ которого содержатся 10 $см^3$ раствора «контрольного опыта» и все реактивы.

Оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной слоя 50 или 10 мм (в зависимости от предполагаемого содержания титана) на спектрофотометре в области 360-380 нм или на фотоколориметре со светофильтром ($\lambda_{max} = 364$ *или* 366 *нм*).

Содержание титана находят по градуировочному графику.

7.6.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят серию растворов, содержащих от 2 до 240 мкг диоксида титана в объеме 50 см^3, для чего в мерные колбы на 50 см^3 помещают по 10 см^3 растворов стандартных образцов, которые содержат от 0,02 до 12 % TiO_2 (п. 6.3.5.), и добавляют С-реагент 10. Величину оптической плотности растворов измеряют через 1-6 часов.

Оптическую плотность растворов, содержащих от 2 до 40 мкг TiO_2 в 50 см^3, измеряют в кюветах с толщиной слоя 50 мм; растворов, содержащих от 20 до 240 мкг - в кюветах с толщиной слоя 10 мм.

По результатам измерения строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание диоксида титана в мкг/50 см^3, по оси ординат - оптическую плотность.

7.6.4. Вычисление результатов анализа

Содержание диоксида титана в пробе рассчитывают по формуле:

$$\% TiO_2 = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{a \cdot H \cdot 10^6},$$

где C_x - количество TiO_2, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска, г.

7.7. Определение кальция комплексонометрическим методом

7.7.1. Сущность метода

Кальций определяют титриметрическим комплексонометрическим методом [22, 24]. Раствор титруют комплексоном III при pH = 12,7±0,2 с индикатором тимолфталексоном. Для определения кальция берут аликвотную часть исходного анализируемого раствора 25-100 см^3. Концентрация комплексона (0,002-0,005 М) зависит от предполагаемого содержания кальция в пробе.

Мешающее действие железа, алюминия, титана, марганца при их содержании до 3 мг, меди и свинца до 2 мг, цинка до 1,5 мг и никеля до 0,1 мг в 100 $см^3$ раствора устраняют, связывая их в комплексные соединения с триэтаноламином. При содержании никеля от 0,1 до 0,5 мг его переводят в растворимое комплексное соединение с диэтилдитиокарбаматом [30].

Магний в условиях определения кальция гидролизуется, образуя малорастворимый гидроксид. Чтобы предотвратить возможный захват кальция осадком гидроксида магния, прибавляют сахарозу, которая образует хорошо растворимый сахарат кальция.

Барий и стронций титруются вместе с кальцием, поэтому их определяют отдельно и вносят поправку в результаты определения кальция [15].

Фосфор при его содержании более 2-3 мг в 100 $см^3$ раствора мешает определению кальция.

Нейтральные соли ($NaCl$, KCl, $Na_2B_4O_7$) при содержании каждой до 0,5 г в 100 $см^3$ раствора не мешает определению кальция. Избыток щелочи уменьшает четкость перехода окраски титруемого раствора: при pH больше 13,5 установление точки эквивалентности практически невозможно.

7.7.2. Выполнение анализа

В стакан емкостью 300 $см^3$ помещают аликвотную часть исходного анализируемого раствора 100, 50 или 25 $см^3$ (в зависимости от предполагаемого содержания кальция). Если взято 50 $см^3$ раствора, добавляют 5 $см^3$ разбавленной 1:3 соляной кислоты, если взято 25 $см^3$ - добавляют 10 $см^3$. Доливают водой до объема 100 $см^3$, прибавляют 20-30 мг сахарозы и 10 $см^3$ триэтаноламина, разбавленного 1:3 (реактив 6.2.32). Непосредственно перед титрованием добавляют 20 $см^3$ 20%-ного раствора едкого кали.

В стакан опускают магнитный элемент и включают магнитную мешалку.

7.7.3. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида кальция вычисляют по формуле:

$$\%\, CaO = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H},$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/$см^3$ оксида кальция;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части исходного анализируемого раствора, $см^3$;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части раствора «контрольного опыта», $см^3$ (объемы аликвотных частей раствора «контрольного опыта» и исходного анализируемого раствора должны быть одинаковы. Раствор «контрольного опыта» следует титровать дважды и брать для внесения поправки среднюю величину. Расхождения между параллельными титрованиями не должно быть больше 0,05-0,1 $см^3$ 0,002 М раствора комплексона III. В противном случае снова берут аликвотную часть раствора «контрольного опыта» и повторяют титрование);

V - объем исходного анализируемого раствора, $см^3$;

a - объем аликвотной части исходного анализируемого раствора, взятой для определения, $см^3$;

H - навеска пробы, г.

Дополнение I

Определение кальция в растворе, содержащем более 0,5 мг никеля в 100 $см^3$

В аликвотной части исходного анализируемого раствора 50 $см^3$ отделяют никель (а также марганец, кобальт, цинк, медь и железо) осаждением диэтилдитиокарбаматом.

Анализируемый раствор нейтрализуют аммиаком, разбавленным 1:1, до сиреневой окраски бумаги конго, затем по каплям добавляют 5 %-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия до перехода окраски бумаги конго в розовый цвет, а при более высоких концентрациях цветных металлов до получения бесцветного раствора над осадком диэтилдитиокарбатов (полнота осаждения). Раствор перемешивают 1-2 минуты, дают отстояться в течение 15 минут и фильтруют через фильтр с синей лентой. Осадок промывают дистиллированной водой, фильтрат доливают до объема ~ 70 $см^3$, прибавляют сахарозу и триэтаноламин, разбавленный 1:3, и продолжают как указано в основном ходе анализа, добавляя перед титрованием 10 $см^3$ 20 %-ного раствора едкого кали.

Дополнение II

Определение оксида кальция в присутствии стронция и бария

Если в анализируемой пробе содержатся стронций или барий (или оба эти элемента одновременно), то они титруются комплексоном III вместе с кальцием. Раствор комплексона III должен быть не слабее 0,005 М.

Для внесения поправки в результат определения кальция определяют содержание бария и стронция любым известным методом.

Содержание кальция в пробе рассчитывают по формуле:

$$\%\,CaO = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H} - (\%\,BaO \cdot 0{,}3656 + \%\,SrO \cdot 0{,}5412),$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/см^3 оксида кальция;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части исходного анализируемого раствора, см^3;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части раствора «контрольного опыта», см^3. (объемы аликвотных частей раствора «контрольного опыта» и исходного анализируемого раствора должны быть одинаковы. Раствор «контрольного опыта» следует титровать дважды и брать для внесения поправки среднюю величину. Расхождения между параллельными титрованиями не должно быть больше 0,05-0,1 см^3 0,002 М раствора комплексона III. В противном случае снова берут аликвотную часть раствора «контрольного опыта» и повторяют титрование);

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного анализируемого раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

$\%\,BaO$ - содержание оксида бария в пробе, %;

0,3656 - коэффициент пересчета оксида бария на оксид кальция, равный отношению $M_{CaO} : M_{BaO}$;

$\%\,SrO$ - содержание оксида стронция в пробе, %;

0,5412 - коэффициент пересчета оксида стронция на оксид кальция, равный отношению $M_{CaO} : M_{SrO}$.

Примечание Если содержание бария или стронция в пробе настолько велико, что при выщелачивании сплава остается белый осадок карбонатов, то для внесения поправки на барий и стронций при определении кальция нужно знать содержание бария и стронция в растворе над осадком. В таком случае проще снова сплавить пробу, уменьшив навеску таким образом, чтобы она содержала не более 20 мг оксидов бария и стронция. При таком содержании барий и стронций полностью переходят в раствор.

7.8. Определение магния комплексонометрическим методом

7.8.1. Сущность метода

Магний определяют в сумме с кальцием объемным комплексонометрическим методом. Раствор титруют 0,001-0,005 М раствором комплексона III в аммиачной среде при pH=10,2±0,2 с индикатором тимолфталексоном.

Мешающее действие железа, алюминия, титана, цинка при их содержании до 0,01 мг, меди до 0,15 мг, никеля до 0,05мг *(При совместном присутствии - до 0,025 мг меди и 0,025 мг никеля)* в 100см^3 раствора устраняют, связывая их в комплексные соединения с триэтаноламином. Мешающее действие больших количеств меди (от 0,15 до 1 мг) или цинка (от 0,01 до 0,5 мг) можно устранить добавлением сульфида натрия. При содержании никеля от 0,05 до. 0,3 мг его связывают в растворимое комплексное соединение с диметилглиоксимом. При более высоких содержаниях никель удаляют из раствора в виде осадка диметилглиоксимата или диэтилдитиокарбамата [30].

Хром мешает определению при содержании его более 20 % и должен быть удален из раствора.

Барий, стронций и марганец титруются вместе с магнием и кальцием, поэтому их определяют отдельно и вносят поправку в результаты определения магния.

Фосфор мешает определению магния при содержании его более 2-3 мг в 100 см^3 раствора.

Нейтральные соли ($NaCl$, NH_4Cl, $Na_2B_4O_7$) при содержании каждой до 0,5 г в 100 см^3 раствора не мешают определению магния. При более высоких содержаниях наибольшим мешающим действием отличается NH_4Cl: присутствие более 1,5 г этой соли в 100 см^3 раствора сильно затрудняет титрование.

7.8.2. Выполнение анализа

В стакан емкостью 300 см^3 помещают аликвотную часть сходного анализируемого раствора 50 или 25 см^3 (в зависимости от предполагаемого содержания магния и мешающих элементов), доливают водой до 100 см^3 прибавляют 10см^3 5%-ного раствора гидроксиламина и 10 см^3 триэтаноламина, разбавленного 1:3. Непосредственно перед титрованием добавляют 15 см^3 концентрированного раствора аммиака. В стакан опускают магнитный элемент (см. раздел 7.7.) и включают магнитную мешалку. Добавляют 10 капель 0,1 %-ного раствора тимолфталексона и 10 капель 0,1 %-ного раствора крезолового красного и титруют раствор.

7.8.3. Вычисление результатов анализа

Содержание оксида магния вычисляют по формуле:

$$\%\,MgO = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H} - \%CaO \cdot 0{,}719,$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/см^3 оксида магния;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование суммы кальция и магния в аликвотной части исходного раствора, см^3;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование суммы кальция и магния в аликвотной части раствора «контрольного опыта», см^3;

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного анализируемого раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

$\%CaO$ - содержание оксида кальция (см. раздел 7.7.) в пробе, %;

0,719 - коэффициент пересчета оксида кальция на оксида магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{CaO}$.

Дополнение I

Определение магния в присутствии марганца

Если в анализируемой пробе содержится марганец, то он количественно титруется комплексоном III вместе с магнием и кальцием. Содержание оксида магния рассчитывают по формуле:

$$\%\,MgO = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H} - (\%CaO \cdot 0{,}719 + \%MnO \cdot 0{,}568),$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/см^3 оксида магния;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части исходного анализируемого раствора, см^3;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части раствора «контрольного опыта», см^3

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного анализируемого раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

$\%CaO$ - содержание оксида кальция (см. раздел 7.7.) в пробе, %;

0,719 - коэффициент пересчета оксида кальция на оксид магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{CaO}$.

$\%MnO$ - содержание оксида марганца (II) (см. раздел 7.10.) в пробе, %;

0,568 - коэффициент пересчета оксида марганца (II) на оксид магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{MnO}$.

Дополнение II

Определение магния в присутствии стронция и бария

Если в анализируемой пробе содержатся стронций или барий (или оба эти элемента одновременно), то они титруются комплексоном III вместе с магнием и кальцием. Раствор комплексона III должен быть не слабее 0,005 М.

Для внесения поправки в результат определения магния определяют содержание бария и стронция любым известным методом.

Содержание оксида магния в пробе рассчитывают по формуле:

$$\%MgO = \frac{T \cdot (A - Б) \cdot V \cdot 100}{a \cdot H} - (\%CaO \cdot 0{,}719 + \%BaO \cdot 0{,}263 + \%SrO \cdot 0{,}389),$$

где T - титр раствора комплексона III, выраженный в г/см^3 оксида магния;

A - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части исходного анализируемого раствора, см^3;

$Б$ - объем раствора комплексона III, пошедшего на титрование аликвотной части раствора «контрольного опыта», см^3;

V - объем исходного анализируемого раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного анализируемого раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

$\%MnO$ - содержание оксида марганца (II) (см. раздел 7.10.) в пробе, %;

0,568 - коэффициент пересчета оксида марганца (II) на оксид магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{MnO}$.

$\%BaO$ - содержание оксида бария в пробе, %;

0,263 - коэффициент пересчета оксида бария на оксид магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{BaO}$;

$\%SrO$ - содержание оксида стронция в пробе, %;

0,389 - коэффициент пересчета оксида стронция на оксид магния, равный отношению $M_{MgO} : M_{SrO}$.

Дополнение III

Определение магния в присутствии хрома

Если в анализируемой пробе содержится более 20 % Cr_2O_3, то для определения магния берут аликвотную часть раствора, полученного после удаления хрома (см. главу «Определение алюминия», дополнение III). Одновременно в тех же условиях ведут «контрольный опыт».

7.9. Определение фосфора фотометрическим методом

7.9.1. Сущность метода

Метод основан на образовании фосфорномолибденовой гетерополикислоты и селективном восстановлении ее гидразином [9, 29] в среде, 2,4 н. по серной кислоте, до синего гетерополикомплекса (синего ГПК). Окраска синего ГПК развивается при нагревании раствора на кипящей бане в течение 10 минут и устойчива не менее двух суток. Максимум погашения раствора лежит при 830 нм. В этой области чувствительность определения фосфора составляет 0,02 мкг P_2O_5 в 1 см^3 В рекомендуемых условиях зависимость оптической плотности от концентрации фосфора остается прямолинейной в интервале от 0,08 до 7 мкг в 1 см^3 раствора.

Кремнекислота, железо, алюминий, титан, кальций, магний, марганец при их содержании до 2 мг и никель, кобальт, медь, хром, олово при их содержании до 0,2 мг в 100 см^3 раствора не мешают определению фосфора. Не мешают также до 400 мкг бария, 100 мкг циркония, 20 мкг вольфрама и висмута, 2-4 мкг сурьмы и мышьяка в 100 см^3 раствора.

Определению фосфора мешают нитрат-ионы. Тетраборат-ионы снижают оптическую плотность растворов синего ГКП, поэтому их концентрация в анализируемом и в стандартных растворах должна быть одинаковой.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоколориметре ($\lambda_{max} = 800$ *нм*), а также на спектрофотометре.

Одновременно с каждой партией анализируемых проб необходимо строить проверочный график по трем-четырем точкам.

Метод рекомендуется для определения фосфора при содержании P_2O_5 от 0,1 до 40 %.

7.9.2. Выполнение анализа

В мерную колбу на 100 см^3 помещают 5 или 10 см^3 исходного анализируемого раствора. Одновременно для построения градуировочных графиков в три-четыре мерные колбы на 100 см^3 помещают по 5 или по 10 см^3 растворов стандартных образцов (п. 6.3.6.), выбранных с таким расчетом, чтобы получилась серия растворов, содержащих от 5 до 700 мкг P_2O_5 в 100 см^3. Если объем аликвотной части анализируемого раствора и раствора стандартного образца составляя 5 см^3, прибавляют до 10 см^3

раствор для разбавления (реактив 6.2.41). Во все колбы приливают воду приблизительно до 50 см^3, затем добавляют 10 см^3 0,12 %-ного раствора гидразин-сульфата, перемешивают, добавляют 10 см^3 5% -ного раствора молибдата аммония в 24 н. серной кислоте (реактив 6.2.15), снова перемешивают, доливают водой до метки, перемешивают и ставят в кипящую водяную баню на 10 минут. Колбу охлаждают на воздухе или в проточной воде до комнатной температуры. В последнем случае растворы следует снова перемешать. При нагревании растворы, не содержащие фосфора, окрашиваются в желтый цвет; содержащие значительные количества фосфора - в синий цвет; содержащие незначительные количества фосфора - в промежуточные оттенки.

При измерении оптической плотности анализируемого раствора и растворов, используемых для построения основного и проверочных графиков, раствором сравнения служит дистиллированная вода. Условия фотометрирования выбирают по таблице 4.

Таблица 4

Условия фотометрирования

Цвет раствора	Содержание P_2O_5 мкг/100 см^3	Условия фотометрирования	Толщина слоя, мм	Содержание P_2O_5 в растворах для построения графиков, Мкг/100 см^3
Желтый	2 – 20	фотоколориметр	100	5, 10, 20
Зеленовато-желтый, зеленый	10 – 100	фотоколориметр	50	10, 20, 60, 100
Зеленовато-синий, синий	20 – 700	фотоколориметр	10	60, 100, 300, 700

7.9.3. Построение градуировочного графика

Для построения градуировочных графиков готовят серию растворов, содержащих от 5 до 700 мкг P_2O_5 в 100 см^3: в мерные колбы на 100 см^3 помещают по 10 или по 5 см^3 растворов стандартных образцов (п. 6.3.6.). Если взята аликвотная часть 5 см^3, добавляют до 10 см^3 раствор для разбавления (реактив 6.2.41). Затем добавляют 50 см^3 дистиллированной воды и все реактивы, как указано в ходе анализа. Так как при определении фосфора описываемым методом градуировочные графики плохо воспроизводятся (ошибка в пределах 5 %), то их строят для каждой партии анализируемых проб. Графики строят по результатам фотометрирования растворов стандартных образцов (если известно приблизительно содержание фосфора в анализируемых материалах, то для построения графика подбирают растворы стандартных образцов с близким к

определяемому содержанием P_2O_5). Они представляют собой проведенные по трем-четырем точкам отрезки прямых, не проходящих через начало координат.

Окраска раствора «контрольного опыта» не учитывается при расчете содержания фосфора и служат только для контроля качества реактивов: если оптическая плотность раствора «контрольного опыта», измеренная на фотоколориметре в кювете с толщиной слоя 50 мм и с дистиллированной водой в качестве раствора сравнения, превышает 0,04 (или 0,06 при толщине слоя 100 мм), следует приготовить свежий 5%-ный раствор молибдата аммония в 24 н. серной кислоте и повторить определение.

7.9.4. Вычисление результатов анализа

Содержание пентаоксида фосфора вычисляют по формуле:

$$\% P_2O_5 = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{a \cdot H},$$

где C_x - количество пентаоксида фосфора, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исходного раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

7.10. Определение марганца фотометрическим методом

7.10.1. Сущность метода

Метод определения марганца основан на реакции образования буро-красного комплексного соединения трехвалентного марганца с формальдоксимом в аммиачной среде. Максимум поглощения раствора этого соединения лежит при 490 нм [14, 26]. Окраска развивается в течение 10-15 минут и устойчива 2-3 часа. Зависимость оптической плотности от концентрации марганца остается линейной в интервале содержаний от 0,04 до 5 мкг в 1 см^3. Молярный коэффициент погашения раствора комплекса равен 7500.

Марганец II окисляется до марганца III растворенным кислородом воздуха.

Никель, образующий с формальдоксимом соединение буро-зеленого цвета, мешает определению марганца, если содержание его соизмеримо с содержанием марганца.

Железо, алюминий, титан, гидролизующиеся в условиях определения марганца, удаляет из раствора, осаждая их уротропином.

Большие количества фосфора мешают определению, частично связывая марганец при осаждении гидроксидов.

Тетраборат мешает определению марганца, поэтому его предварительно удаляют, обрабатывая аликвотную часть исходного раствора, взятую для определения, фтористоводородной и серной кислотами при нагревании.

Чувствительность определения - 0,02 %. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметрах любой марки с сине-зеленым светофильтром $\lambda_{max} = 490 - 500$ *нм*.

7.10.2. Выполнение анализа

Аликвотную часть исходного анализируемого раствора 5-60 см^3 (объем аликвотной части устанавливают из расчета, чтобы в анализируемом растворе содержалось от 2 до 500 мкг MnO) помещают в стакан емкостью 250 см^3 и выпаривают на слабо нагретой плитке до 2-3 см^3. Обмывают стенки стакана горячей водой, добавляют 5 см^3 серной кислоты 1:1, 0,5 см^3 фтористоводородной кислоты и продолжают слабо нагревать на плитке до появления густых паров серной кислоты. По охлаждении обмывают стенки стакана водой и снова выпаривает до появления густых паров серной кислоты. Еще раз обмывают стакан и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 3 см^3 соляной кислоты 1:1, около 10-15 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Для осаждения гидроксидов трехвалентных металлов и титана нагретый до кипения раствор нейтрализуют раствором аммиака 1:2 до pH ~ 3-4 по бумаге конго, прибавляют 5 см^3 25 %-ного раствора уротропина, нагревают до начала кипения (не кипятить!) и оставляют раствор на теплой плитке для коагуляции осадка на 25-60 минут. Осадок гидроксидов отфильтровывают через фильтр с красной лентой (Ø11-12,5 см) в мерную колбу на 50 см^3 при содержании закиси марганца до 3 % и на 100 см^3 при более высоких содержаниях. Осадок тщательно промывают горячим 0,5 %-ным раствором уротропина.

К остывшему раствору в колбе добавляют воду до 30 см^3 при объеме колбы 50 см^3 и до ~ 80 см^3 при объеме колбы 100 см^3. Прибавляют 2 см^3 формальдоксима, 4 см^3 хлоридно-аммиачного раствора (реактив 6.2.39), перемешивают и через 10 минут доливают водой до метки. Снова перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора. Раствором сравнения служит аликвотная часть раствора «контрольного опыта», прошедшая все стадии анализа (объемы аликвотных частей исходного раствора и раствора «контрольного опыта» должны быть одинаковы. Объемы фотометрируемых растворов также должны быть равными). При содержании MnO до 1 % используют кювету с толщиной слоя 10 или 20 мм; при определении более высоких содержаний - с толщиной слоя 5 мм. Оптическую плотность можно определять на любом фотоколориметре с сине-зеленым светофильтром ($\lambda_{max} = 500$ *нм*). Содержание MnO определяют по градуировочному графику.

7.10.3. Построение градуировочного графика

А. Для содержаний MnO от 0,02 до 3 %

В стаканы емкостью 250 см^3 помещают 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,5; 2,0 см^3 стандартного раствора марганца, содержащего 50 мкг оксида марганца (II) в 1 см^3 (п. 6.3.4.). Добавляют 5 см^3 0,1 %-ного раствора хлорного железа, 50-60 см^3 воды, нагревают и продолжают как в ходе анализа, начиная с осаждения гидроксидов. Объемы мерных колб 50 см^3.

Б. Для содержаний MnO от 2 до 40 %

В стаканы емкостью 250 см^3 помещают 0; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 11 см^3 стандартного раствора марганца, содержащего 50 мкг оксида марганца (II) в 1 см^3 (реактив 6.3.4.). Добавляют 5 см^3 0,1 %-ного раствора хлорного железа, 50-60 см^3 воды, нагревают и продолжают как в ходе анализа, начиная с осаждения гидроксидов. Объем мерных колб 50 см^3.

Строят градуировочные графики, откладывая по оси абсцисс содержание оксида марганца (II) в мкг, по оси ординат - величину оптической плотности.

Оба градуировочных графика проверяют по стандартным образцам, содержащим от 0,02 до 50 % MnO (п. 6.3.4.). Растворы этих образцов готовят так же, как растворы анализируемых проб. Аликвотную часть растворов 5-50 см^3 помещают в стаканы емкостью 250 см^3, выпаривают на плитке до 2-3 см^3 и далее продолжают как в ходе анализа.

7.10.4. Вычисление результатов анализа

Содержание MnO вычисляют по формуле:

$$\% MnO = \frac{C_x \cdot V \cdot 100}{a \cdot H \cdot 10^6},$$

где C_x - количество MnO, найденное по градуировочному графику, мкг;

V - объем исходного раствора, см^3;

a - объем аликвотной части исходного раствора, взятой для определения, см^3;

H - навеска пробы, г.

8. ФОРМА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерения заносят в протокол КХА в виде:

$$C \text{ и } \Delta,\ P = 0{,}95,$$

Где C - результат анализа, выраженный массовой долей определяемого компонента, %;

Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой доли компонента при $P = 0{,}95$

Значения Δ приведены в таблице 2. Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же порядка, что и значение характеристики погрешности.

9. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ КХА

9.1. Алгоритм проведения оперативного контроля внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности и повторяемости.

Оперативный контроль внутрилабораторной (промежуточной) прецизионности проводят с использованием рабочих проб путем сопоставления расхождений D_K между двумя результатами анализа (первичного - C_P и повторного - C_K), полученными в разных условиях (время, исполнители и т.д.) с нормативом (пределом) оперативного контроля D.

Внутрилабораторную прецизионность контрольных измерений признают удовлетворительной, если:

$$D_K = |C_P - C_K| \le D$$

и неудовлетворительной, если $D_K > D$.

Значение D приведены в таблице 5.

Выбор значения D проводят по значениям

$$\overline{C} = \frac{C_P + C_K}{2}.$$

Таблица 5

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности *D* при доверительной вероятности P=0,90

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, m=2), *D*, массовая доля, %				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
0,020 – 0,049	–	–	–	0,49 С	–
0,050 – 0,099	0,63 С	–	0,58 С	0,42 С	–
0,10 – 0,19	0,49 С	0,58 С	0,49 С	0,33 С	0,49 С
0,20 – 0,49	0,39 С	0,46 С	0,39 С	0,26 С	0,37 С
0,50 – 0,99	0,29 С	0,34 С	0,31 С	0,21 С	0,29 С
1,0 – 1,9	0,21 С	0,26 С	0,24 С	0,17 С	0,21 С
2,0 – 4,9	0,16 С	0,19 С	0,17 С	0,13 С	0,16 С
5,0 – 9,9	0,12 С	0,13 С	0,11 С	0,083 С	0,12 С
10,0 – 19,9	0,07 С	0,08 С	0,05 С	0,047 С	0,07 С
20, 0 – 29,9	0,044 С	0,07 С	0,036 С	–	0,05 С
30,0 – 39,9	0,031 С	0,047 С	0,032 С	–	0,042 С
40,0 – 49,9	0,024 С	0,036 С	0,021 С	–	0,032 С
50,0 – 59,9	0,019 С	0,029 С	0,019 С	–	0,029 С
60,0 – 69,9	0,017 С	0,026 С	0,017 С	–	–
70,0 – 79,9	0,017 С	0,026 С	–	–	–

Продолжение таблица 5

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, m=2), *D*, массовая доля, %				
	MgO	MnO	P_2O_5		
			а	б	в
0,020 – 0,049	–	0,49 С	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,39 С	–	–	–
0,10 – 0,19	0,49 С	0,26 С	–	–	–
0,20 – 0,49	0,37 С	0,19 С	0,19 С	0,12 С	–
0,50 – 0,99	0,31 С	0,13 С	0,14 С	0,075 С	–
1,0 – 1,9	0,21 С	0,08 С	0,10 С	0,047 С	–
2,0 – 4,9	0,16 С	0,07 С	0,075 С	–	–
5,0 – 9,9	0,11 С	0,05 С	–	–	0,075 С
10,0 – 19,9	0,08 С	0,04 С	–	–	0,063 С
20, 0 – 29,9	0,06 С	0,024 С	–	–	0,037 С
30,0 – 39,9	0,042 С	0,024 С	–	–	0,026 С
40,0 – 49,9	0,039 С	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	–	–	–	–
60,0 – 69,9	–	–	–	–	–
70,0 – 79,9	–	–	–	–	–

При необходимости исполнитель анализа выполняет контроль повторяемости (сходимости) результатов. Норматив контроля (Н.К.) для двух результатов измерений составляет ~ 0,5 D и приведен в таблице 6.

Значение стандартного отклонения повторяемости ($\widetilde{\sigma}_{cx}$) может быть определено экспериментальным путем, в этом случае $d = 2{,}33 \cdot \widetilde{\sigma}_{cx}$, P=0,90.

Таблица 6

Значения нормативов (пределов) оперативного контроля повторяемости, *d,* при доверительной вероятности P = 0,90

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, m=2), *D*, массовая доля, %				
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO
0,020 – 0,049	–	–	–	0,24 С	–
0,050 – 0,099	0,32 С	–	0,29 С	0,21 С	–
0,10 – 0,19	0,24 С	0,29 С	0,24 С	0,17 С	0,24 С
0,20 – 0,49	0,20 С	0,23 С	0,20 С	0,13 С	0,18 С
0,50 – 0,99	0,14 С	0,17 С	0,16 С	0,11 С	0,14 С
1,0 – 1,9	0,11 С	0,13 С	0,12 С	0,08 С	0,11 С
2,0 – 4,9	0,08 С	0,10 С	0,08 С	0,07 С	0,08 С
5,0 – 9,9	0,06 С	0,07 С	0,05 С	0,04 С	0,06 С
10,0 – 19,9	0,036 С	0,04 С	0,024 С	0,024 С	0,036 С
20, 0 – 29,9	0,022 С	0,035 С	0,018 С	–	0,024 С
30,0 – 39,9	0,016 С	0,024 С	0,016 С	–	0,021 С
40,0 – 49,9	0,012 С	0,018 С	0,011 С	–	0,016 С
50,0 – 59,9	0,010 С	0,014 С	0,010 С	–	0,014 С
60,0 – 69,9	0,008 С	0,013 С	0,083 С	–	–
70,0 – 79,9	0,008 С	0,013 С	–	–	–

Диапазон измерений массовой доли оксидов элементов, %	Значения внутрилабораторной прецизионности (для двух результатов измерений, m=2), *D*, массовая доля, %				
	MgO	MnO	P_2O_5		
			а	б	в
0,020 – 0,049	–	0,24 С	–	–	–
0,050 – 0,099	–	0,20 С	–	–	–
0,10 – 0,19	0,24 С	0,13 С	–	–	–
0,20 – 0,49	0,18 С	0,10 С	0,09 С	0,06 С	–
0,50 – 0,99	0,16 С	0,07 С	0,07 С	0,037 С	–
1,0 – 1,9	0,11 С	0,04 С	0,05 С	0,024 С	–
2,0 – 4,9	0,08 С	0,036 С	0,037 С	–	–
5,0 – 9,9	0,05 С	0,024 С	–	–	0,037 С
10,0 – 19,9	0,04 С	0,018 С	–	–	0,032 С
20, 0 – 29,9	0,030 С	0,012 С	–	–	0,018 С
30,0 – 39,9	0,021 С	0,012 С	–	–	0,013 С
40,0 – 49,9	0,020 С	–	–	–	–
50,0 – 59,9	–	–	–	–	–
60,0 – 69,9	–	–	–	–	–
70,0 – 79,9	–	–	–	–	–

9.2. Алгоритм проведения оперативного контроля погрешности (точности) с использованием образцов для контроля.

Образцами для оперативного контроля точности являются стандартные образцы или аттестованные смеси, близкие по составу анализируемым пробам.

Алгоритм проведения оперативного контроля точности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k, равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля - C и его аттестованным значением C_o, с нормативом оперативного контроля точности K.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_K \le K, \text{ где } K_K = |C - C_0|$$

и неудовлетворительной, если $K_K > K$.

Норматив контроля погрешности (точности) K вычисляют по формуле:

$$K = 0{,}84 \cdot \Delta,\ P = 0{,}90,$$

где Δ - значение характеристики погрешности измерений (без учета знака), соответствующее содержанию компонента в образце для контроля. Значения Δ приведены в таблице 2.

10. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

При выполнении анализа необходимо строго соблюдать методику выполнения определения.

По ходу анализа одновременно с партией проб выполняют «контрольный» опыт, результаты которого вычитают из результатов анализа.

Для получения заданной точности результатов анализа необходимо готовить С-реагенты в день их применения в количестве, достаточном для всей партии проб.

Приемочный контроль партии выполняют в соответствии с ОСТ 41-08-214-04 [36].

Правильность результатов контролируют в соответствии с ОСТ 41-08-265-04 [37].

При превышении норматива оперативного контроля D и/или K, эксперимент повторяют. В случае повторного превышения указанных нормативов выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

На основе результатов оперативного контроля измерений единичных проб можно сделать заключение о наличии ($D_K > D$, $K_K > K$) или отсутствии ($D_K < D, K_K < K$) грубого нарушения хода анализа.

11. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

11.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе химическими реактивами по ГОСТ12.4.021.

11.2. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с электроустановками по ГОСТ12.1.019.

11.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ12.0.004.

11.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

11.5. При выполнении анализа необходимо строго соблюдать меры безопасности и руководствоваться общими правилами работы в химико-аналитических лабораториях [38].

11.6. Закрытые помещения при использовании в них приборов должны быть оснащены вентиляцией.

11.7. Выполнение измерений может проводить химик-аналитик, владеющий техникой проведения анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимарин И.П. Определение закиси железа в минералах и горных породах. Зав.лаб, IX, № 5-6, 1940, 545.

2. Бабко А.К. К применению внутрикомплексных соединений в колориметрии. ЖПХ XII вып 10, 1939, 1560.

3. Бабко А.К., Евтушенко М.М. К вопросу о колориметрическом определении фосфора и кремния в виде восстановленных гетерополимолибдатов. Зав.лаб, XXIII, № 4, 1957, 423.

4. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. «Химия», М., 1968, стр. 280.

5. Барковский В.Ф., Ганопольский В.И. Дифференциальный спектрофотометрический анализ. «Химия», М., 1969, стр. 6-93.

6. Башкирцева А.А., Якимец Е.И. О трилонометрическом определении алюминия. Зав.лаб, XXV, № 10, 1959, 1166-68.

7. Богданов И.В., Нещадимова Н.М., Массильон Т.К. Фотометрические и другие экспрессивные методы анализа цементных материалов для контроля производства. ЦИНИС, М., 1961, стр. 10.

8. Булатов М.И., Калинкин И.П., Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. «Химия», Л., 1972.

9. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Под ред. А.И. Бусева, ИЛ, М., 1963, 34.

10.Лебедев О.П., Власова Н.И. Фотоколориметрическое определение алюминия в железных рудах, агломератах и шлаках. Сб. научных трудов горнорудного института УССР, т.7, 1963, 293.

11. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 9, изд. «Недра», 1965.

12. Минин А.А. Колориметрическое определение титана с помощью диантипирилметана. Уч. записки Пермского гос. университета, т. 9, вып. 4, 1955, 177.

13. Пешкова В.М., Громова М.И. Практическое руководство по спектрофотометрии и колориметрии. Изд. МГУ, 1965, стр. 66-71.

14. Пешкова В.М., Овсянникова А.А. Колориметрическое определение марганца с формальдоксимом. Зав.лаб, VI, № 7, 1937, 800.

15. Пламенное спектрофотометрическое определение стронция в горных породах и минералах. Инструкция НСАМ № 60-С, М., 1968.

16. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в жаропрочных сплавах на никелевой и железной основе с применением диантипирилметана. ЖАХ XVII, вып. 2, 1962, 206.

17. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе алюминия и молибдена с применением диантипирилметана. ЖАХ XVIII, вып. 8, 1963, 956.

18. Поляк Л.Я. Фотометрическое определение титана в сплавах на основе ниобия с применением диантипирилметана. ЖАХ XIX, вып. 12, 1964, 1468.

19. Пономарев А.И. Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. «Наука», М., 1966, 372.

20. Пономарев А.И. Методы химического анализа силикатных и карбонатных пород. М., 1961, стр. 69, 249.

21. Проспект ХЕМАПОЛ, α- α'- дипиридил. Прага.

22. Першибл Р., Комплексоны в химическом анализе. ИЛ, М., 1960, 279.

23. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. «Мир», М., 1964, стр. 481.

24. Сочеванова М.М. Ускоренный анализ осадочных горных пород с применением комплексометрии. «Наука», 1969.

25. Тихонов В.И., Чернышева А.П. Дифференциальное спектрофотометрическое определение кремния в материалах титанового производства. ЖАХ XX, вып. 4, 1965, 487.

26. Унифицированные методы ускоренного анализа горных пород с применением комплексометрии. Инструкция НСАМ № 69-Х, М., 1968.

27. Фогельсон Е.И. , Казачкова Ф.С. Фотоколориметрическое определение кремния в высокопроцентном и среднепроцентном ферросилиции. Зав.лаб., XXIII, № 1, 1957, 24.

28. Фотометрическое определение закиси железа с α, α'- дипиридилом из малых навесок. Инструкция НСАМ № 51-Х, М., 1966.

29. Шарло Г., Методы аналитической химии. «Химия», М., 1965, стр. 876.

30. Яшина Р.С. Комплексометрический метод определения кальция и магния в породах с удалением мешающих компонентов диэтилдитиокарбаматом натрия. В сб. «Методы химического анализа и состав минералов»». «Наука», М., 1971.

31.Kratochvil V. Problemy fotometrickeho stanoveni Křemiku. Chemicke Listy 59, 6, 1965, 672.

32. Morrison J.R., Wilson A.L. The absorbtiometric determination of silicon in water. Analyst, 88, 100, 446, 1963.

33. Riley J.P., Williams H.P. The microanalysis of silicate and carbonate minerals. Microchim. Acta, 1959, 804.

34. ОСТ 41-08-249-85 УКАР. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР. М., 1985.

35. ОСТ 41-08-212-04 «Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов», М., 2004.

36. ОСТ 41-08-214-04. Управление качеством аналитических работ. «Внутренний лабораторный контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа». М. 2004

37. ОСТ 41-08-265-04. Управление качеством аналитических работ. Статистический контроль воспроизводимости, правильности и точности результатов количественного химического анализа. М.2002.

38. Инструкция по технике безопасности при лабораторных работах. М., изд. ВИЭМС, 1976.

gost.e-ecolog.ru