ГОСТ Р 52144—2003

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Спектрофотометрический метод определения диоксида кремния

Издание официальное

БЗ 11—2001/281

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 373 «Цветные металлы и сплавы» и Федеральным государственным унитарным предприятием «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов» (ГИНЦВЕТМЕТ)

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 25 ноября 2003 г. № 328-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Спектрофотометрический метод определения диоксида кремния

Zinc concentrates.
Spectrophotometric method of silicon dioxide content determination

Дата введения 2004—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод определения диоксида кремния в цинковых концентратах всех марок при массовой доле его от 2 % до 10 %.

Метод основан на образовании кремнемолибденовой гетерополикислоты, восстановленной трехвалентным титаном, и измерении оптической плотности раствора полученного соединения на спектрофотометре при длине волны в диапазоне 635—640 нм.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.005—88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.016—79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентрации вредных веществ

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2082.0—81 Концентраты молибденовые. Общие требования и требования безопасности к методам химического анализа

ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроксид. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7851—74 Посуда стеклянная химико-лабораторная. Горловины. Внутренние диаметры

ГОСТ 9428—73 Кремний (IV) оксид. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25363—82 Концентраты цинковые. Атомно-абсорбционные методы определения золота и серебра

ГОСТ 26100—84 Концентраты медные. Атомно-абсорбционный метод определения свинца, цинка, кадмия

ГОСТ 27329—87 Руды и концентраты цветных металлов. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуировочные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228—91 (ИСО 835-2—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуировочные. Часть 2. Пипетки градуированные без установления времени ожидания

ГОСТ 29229—91 (ИСО 835-3—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуировочные. Часть 3. Пипетки градуировочные с временем ожидания 15 с

Издание официальное

ГОСТ 29230—91 (ИСО 835-4—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 4. Пипетки выдувные

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29252—91 (ИСО 385-2—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без времени ожидания

ГОСТ 29253—91 (ИСО 385-3—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 3. Бюретки с временем ожидания 30 с

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 27329, требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 26100, ГОСТ 2082.0 и ГОСТ 25363.

3.2 При проведении анализа используют реактивы, оказывающие воздействие на организм человека: кислоты, гидроксид натрия, молибденовокислый аммоний, треххлористый титан, диоксид кремния. При работе с ними необходимо выполнять требования безопасности, изложенные в документации на их изготовление и применение.

3.3 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны (паров кислот, аэрозолей реактивов), выделяющихся в ходе анализа, не должно превышать предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005. Контроль вредных веществ — по ГОСТ 12.1.016.

4 Средства измерений, посуда, реактивы, растворы

4.1 Средства измерений, посуда, реактивы

Спектрофотометр типа СФ-56 или другого типа.

Весы с погрешностью взвешивания ±0,2 мг по ГОСТ 24104.

Электропечь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева до 750 °С, с контрольным и регулирующим устройствами.

Центрифуга типа ОПН.

Тигли (стаканы) из стеклоуглерода.

Тигли корундизовые.

Посуда лабораторная: мерные колбы и мензурки по ГОСТ 1770, цилиндрические стаканы по ГОСТ 7851, градуировочные пипетки по ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29230, бюретки по ГОСТ 29251, ГОСТ 29252, ГОСТ 29253.

Посуда полиэтиленовая (для хранения растворов диоксида кремния и гидроксида натрия).

Капельница.

Стекла часовые.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы концентрации 0,5 моль/дм^3, 8 моль/дм^3, 18 моль/дм^3.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, квалификации ч. д. а., раствор массовой долей 4 %.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, квалификации х. ч. или ч. д. а., раствор массовой долей 5 % (растворение проводят при нагревании).

Фенолфталеин, индикатор, спиртовой раствор массовой долей 0,1 %.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Титан треххлористый квалификации ч. д. а., растворы массовых долей 0,6 % и 15 %.

Раствор треххлористого титана массовой долей 0,6 %. Раствор готовят следующим образом: отбирают пипеткой 4 см^3 раствора треххлористого титана массовой долей 15 %, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 раствора серной кислоты концентрации 0,5 моль/дм^3 и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор устойчив в течение 2 ч.

4.2 Растворы

4.2.1 Стандартный раствор диоксида кремния, 1 см^3 которого содержит 100 мкг диоксида кремния. Раствор готовят следующим образом: 0,0253 г безводного диоксида кремния сплавляют с гидроксидом натрия, выщелачивают и проводят все операции по 5.1.1—5.1.3.

Допускается применять аттестованные смеси.

4.2.2 Растворы с двумя-тремя концентрациями диоксида кремния, которые проводят через все стадии анализа для проверки стабильности градуировочного графика.

5 Проведение анализа

5.1 Подготовка к фотометрированию

5.1.1 На дно корундизового тигля высотой не менее 3,5 см и диаметром 2,5 см помещают ровным слоем 2 г гидроксида натрия. Навеску испытуемой пробы массой 0,100 г равномерно распределяют на поверхности гидроксида натрия, после чего покрывают ее 2 г гидроксида натрия.

5.1.2 Тигель помещают в холодную или нагретую до температуры 180—220 °С электропечь и постепенно нагревают со скоростью ориентировочно 30 °С/мин до температуры 650—750 °С. Выдерживают при этой температуре в течение 4—6 мин до полного расплавления пробы.

Тигель с плавом охлаждают до комнатной температуры, затем его помещают в стакан из стеклоуглерода вместимостью 150 $см^3$, добавляют 80 $см^3$ дистиллированной воды и проводят выщелачивание на разогретой плите в течение 10 мин, после чего тигель тщательно обмывают горячей водой.

5.1.3 Стакан с раствором охлаждают, наливают в него 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 18 моль/$дм^3$, осторожно перемешивают и снова охлаждают холодной водой до комнатной температуры.

Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор выдерживают не менее 2 ч до установления равновесия образовавшихся форм кремниевой кислоты в растворе (лучше оставить раствор на ночь для отстаивания образовавшегося при нейтрализации осадка, перелив его в колбы в полиэтиленовую посуду).

Для сокращения продолжительности анализа часть раствора после его отстаивания в течение 2 ч необходимо отцентрифугировать в течение 15 мин.

5.1.4 Аликвотную часть раствора объемом 5 $см^3$ помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ дистиллированной воды и две капли фенолфталеина, нейтрализуют раствором гидроксида натрия массовой долей 4 % до появления розового окрашивания (требуется около 15 $см^3$ раствора гидроксида натрия, который к концу процесса необходимо вводить по капле).

В раствор добавляют две-три капли раствора серной кислоты концентрации 0,5 моль/$дм^3$ для обратного процесса нейтрализации до кислой среды (обесцвечивание раствора), после чего доливают еще 5 $см^3$ серной кислоты и 5 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония массовой долей 5 % (объем раствора должен быть 20—25 $см^3$).

Раствор перемешивают и оставляют стоять 10 мин до появления желтой краски. Затем добавляют 12—14 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 8 моль/$дм^3$, полученный раствор тщательно перемешивают, добавляют 5 $см^3$ раствора треххлористого титана массовой долей 0,6 %, тщательно перемешивают, закрывают часовым стеклом, быстро нагревают на горячей плите до кипения, кипятят в течение 30 с, после чего охлаждают проточной водой и переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают, измеряют оптическую плотность раствора толщиной фотометрируемого слоя 10 мм в кювете на спектрофотометре при длине волны от 635 нм до 640 нм по 5.2.

5.2 Фотометрирование

При проведении прямого фотометрирования раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, который проводят одновременно с анализом через все стадии, используя те же реактивы.

Для построения градуировочного графика приготавливают градуировочные растворы, для чего в пять стаканов или конических колб вместимостью 100 $см^3$ каждая отбирают 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 и 2,0 $см^3$ стандартного раствора, что соответствует массам 40, 80, 120, 160 и 200 мкг диоксида кремния в растворах, доводят объемы растворов до 5 $см^3$ раствором контрольного опыта и выполняют операции по 5.1.4.

Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массу диоксида кремния в микрограммах, а по оси ординат — оптическую плотность раствора. Градуировочную зависимость проверяют ежемесячно.

Массу диоксида кремния в аликвотной части раствора анализируемой пробы находят по градуировочному графику.

6 Обработка результатов

6.1 Массовую долю диоксида кремния в концентрате X, %, вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса диоксида кремния в аликвотной части раствора анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — объем мерной колбы для переведения разложения навески пробы, V_1 = 250 см^3;

V_2 — объем аликвотной части раствора, взятой для фотометрирования, V_2 = 5 см^3;

m — масса навески анализируемой пробы, m = 100000 мкг.

6.2 За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений при условии положительных результатов оперативного контроля сходимости.

Если расхождение результатов оперативного контроля сходимости превышает значения, указанные в таблице 1, анализ повторяют.

7 Контроль точности результатов анализа

7.1 Алгоритм проведения оперативного контроля сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят сравнением расхождений d_N двух результатов параллельных определений X_{max} и X_{min}, полученных при анализе пробы, с нормативом оперативного контроля сходимости d

$$d_N = |X_{max} - X_{min}| \le d, \quad (2)$$

где $d = \Omega (P, n)\ \sigma_{сх}$; (3)

$\Omega (P, n)$ — коэффициент, учитывающий число параллельных определений n и доверительную вероятность P, Ω (0,95; 2) = 2,77;

$\sigma_{сх}$ — характеристика части случайной составляющей погрешности.

При превышении норматива оперативного контроля сходимости анализ повторяют.

Значения d при доверительной вероятности P = 0,95 приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Метрологические характеристики метода анализа при доверительной вероятности P = 0,95

В процентах

Массовая доля диоксида кремния X	Погрешность (границы интервала, в котором погрешность измерений находится с доверительной вероятностью) $\pm\Delta$	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности с использованием образца для контроля K	Норматив оперативного контроля сходимости для двух результатов параллельных определений (n = 2) d	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D для внутрилабораторного контроля для двух результатов измерений (m = 2) D
2,00	0,15	0,15	0,15	0,20
4,00	0,20	0,20	0,20	0,29
6,00	0,25	0,25	0,25	0,36
10,00	0,30	0,30	0,30	0,43

Примечания

1 Значения характеристики погрешности в промежуточных точках находят интерполяцией.

2 Нормативы оперативного контроля воспроизводимости D рассчитаны по результатам, полученным в разное время разными исполнителями.

7.2 Алгоритм оперативного контроля воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб.

Оперативный контроль воспроизводимости проводят сравнением расхождения D_N результатов двух анализов X_1 и X_2 с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D. Воспроизводи-

мость контрольных измерений, а также воспроизводимость результатов количественного химического анализа (КХА) рабочих проб, получаемых за период, в течение которого условия проведения КХА принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, признают удовлетворительными при условии

$$D_N = |X_1 - X_2| \le D, \tag{4}$$

где $D = \Omega\,(P, n)\cdot\sigma\,(\mathring{\Delta})$; (5)

$\Omega\,(P; n)$ — коэффициент, учитывающий число результатов анализа n и доверительную вероятность P, $\Omega\,(0{,}95;\ 2) = 2{,}77$;

$\sigma\,(\mathring{\Delta})$ — характеристика случайной составляющей погрешности.

При неудовлетворительном результате оперативного контроля воспроизводимости выясняют и устраняют причины плохой воспроизводимости.

Значения D приведены в таблице 1.

7.3 Алгоритм оперативного контроля точности (погрешности) при использовании образцов для контроля (ОК)

Оперативный контроль точности проводят сравнением результата контрольной процедуры K_N, равного разности результатов контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля (X) и его аттестованного значения (C), и норматива оперативного контроля точности K. Точность контрольного измерения X, а также точность результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной при условии

$$K_N = |X - C| \le K. \tag{6}$$

При неудовлетворительном результате оперативного контроля выясняют и устраняют причины плохой точности.

Значения K приведены в таблице 1 (для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ K равно значению характеристики погрешности). Нормативы в таблице 1 установлены для контроля по образцам, у которых погрешность аттестованного значения не превышает 0,3 от границы погрешности результата анализа.

Образцы для контроля анализируют два раза в один месяц параллельно с пробами.

7.4 Алгоритм внутреннего оперативного контроля (ВОК) точности с использованием метода добавок

Оперативный контроль точности проводят сравнением результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности результата контрольного измерения содержания определяемого компонента в пробе с известной добавкой (X_2), результата в пробе без добавки (X_1) и величины добавки (C), и норматива оперативного контроля точности K. Величина добавки должна составлять 50 %—150 % содержания компонента в пробе.

Точность контрольного измерения массовой доли компонента X, а также точность результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительными при условии

$$K_к = |X_2 - X_1 - C| \le K. \tag{7}$$

При неудовлетворительном результате оперативного контроля выясняют и устраняют причины плохой точности. Норматив ВОК точности для доверительной вероятности $P = 0{,}95$ вычисляют по формуле

$$K = \sqrt{(\Delta_{X_1})^2 + (\Delta_{X_2})^2}\,, \tag{8}$$

где Δ_{X_1} и Δ_{X_2} — характеристики погрешности, соответствующие содержанию компонента в пробе и пробе с добавкой соответственно.

Контроль погрешности осуществляют ежемесячно.

7.5 Оформление результатов измерений

При оформлении протокола КХА результат анализа записывают вместе с его погрешностью и доверительной вероятностью P: $X \pm \Delta$; $P = 0{,}95$.

УДК 622.334.6-15:546.06:006.354 А39 ОКС 73.060 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: цинковые концентраты, спектрофотометрический метод, диоксид кремния, анализ, массовая доля, раствор, фотометрирование, результаты параллельных определений, градуировочный график, аттестованная смесь

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 09.12.2003. Подписано в печать 25.12.2003. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,65.
Тираж 202 экз. С 13104. Зак. 11.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru