УДК 622.349.42 : 543.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ

Методы определения хрома

Titanomagnetite ores, ironvanadium concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of chromium

ГОСТ 18262.10—88

ОКСТУ 0720

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, железованадиевые концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрический метод определения хрома при массовой доле от 0,02 до 0,5% и титриметрический метод — при массовой доле от 0,5 до 1%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении дифенилкарбазида шестивалентным хромом в кислой среде с образованием соединения красно-фиолетового цвета. Отделение хрома от сопутствующих компонентов проводят сплавлением навески пробы со смесью перекиси натрия и углекислого натрия с последующим выщелачиванием плава в воде.

2.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 700 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (абсорбциометр).

Тигли никелевые или стеклоуглеродные.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия перекись.

gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³, приготовленный следующим образом: к 700 см³ воды приливают 165 см³ серной кислоты, охлаждают, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до появления бледно-розовой окраски, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и разбавленная 1:8.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор массовой концентрации 100 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 25 г/дм³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 10 г/дм³.

8-оксихинолин, раствор массовой концентрации 25 г/дм³, приготовленный следующим образом: 2,5 г 8-оксихинолина растворяют в 10 см³ уксусной кислоты, разбавленной 1:8, и разбавляют этим же раствором кислоты до 100 см³.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Хлороформ медицинский.

1,5-дифенилкарбазид по нормативно-технической документации, раствор массовой концентрации 1 г/дм³, приготовленный следующим образом: 0,1 г дифенилкарбазида растворяют в 10 см³ уксусной кислоты, приливают 90 см³ этилового спирта и перемешивают.

Перекись водорода по ГОСТ 10929.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220. Если реактив имеет квалификацию «ч. д. а.» или «х. ч.», его необходимо перекристаллизовать следующим образом: 100 г двухромовокислого калия растворяют в 150 см³ воды при нагревании до кипения. Энергично размешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают чашку с раствором холодной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат 2—3 ч при 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 180—200 °С в течение 10—12 ч. Перекристаллизацию реактива квалификации «ч. д. а.» повторяют.

Стандартные растворы хрома, приготовленные следующим образом:

Раствор А. 0,2829 г двухромовокислого калия, перекристаллизованного (при необходимости) и высушенного при 180—200 °С до постоянной массы, растворяют в 200 см³ воды. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ стандартного раствора А соответствует 0,0001 г хрома.

Раствор Б. 5 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и переме-

шивают. 1 см³ стандартного раствора Б соответствует 0,000005 г хрома.

Метиловый оранжевый [4-(диметиламино)-азобензол-4'-сульфокислоты натриевая соль], индикатор, водный раствор массовой концентрации 1 г/дм³.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески и аликвота анализируемого раствора в зависимости от содержания хрома указаны в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля хрома, %	Масса навески, г	Аликвота анализируемого раствора, см³
От 0,02 до 0,05	0,5	25
Св. 0,05 » 0,1	0,2	25
» 0,1 » 0,25	0,2	10
» 0,25 » 0,5	0,2	5

2.2.2. В никелевый или стеклоуглеродный тигель, содержащий 1 г углекислого натрия, помещают навеску, прибавляют 1 г перекиси натрия и перемешивают сухим стальным шпателем.

Нагревают тигель до расплавления смеси и сплавляют в течение 3 мин в никелевом тигле при 650—700 °С или в стеклоуглеродном тигле при 600—650 °С.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см³, выщелачивают плав в 80—100 см³ воды и кипятят раствор для разрушения перекиси водорода. Вынимают тигель из стакана и обмывают его водой. Если раствор имеет фиолетовую или зеленую окраску, добавляют несколько капель перекиси водорода и снова кипятят.

Раствор охлаждают и вместе с осадком переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.2.3. Аликвоту анализируемого раствора (в соответствии с табл. 1) помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают раствор контрольного опыта до объема 25 см³ и нейтрализуют раствором серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³ в присутствии метилового оранжевого.

2.2.4. Если отношение ванадия к хрому более чем 10:1, аликвоту анализируемого раствора после нейтрализации помещают в делительную воронку вместимостью 150 см³, устанавливают pH 3,5—4, приливают 0,1 см³ раствора 8-оксихинолина, 3 см³ хлороформа и раствор интенсивно встряхивают 1 мин. Органический слой отделяют, снова добавляют 0,1 см³ раствора 8-оксихинолина и экстракцию хлороформом повторяют до получения бесцветного

хлороформного экстракта. Водный раствор фильтруют через фильтр средней плотности для удаления остатков хлороформа и промывают фильтр 3—4 раза водой.

2.5 К раствору, полученному по п. 2.2.3 или 2.2.4, приливают 2 см раствора серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм^3, нагревают до кипения, приливают 1 см^3 раствора азотнокислого серебра и 10 см^3 раствора надсернокислого аммония Раствор кипятят 15—20 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 раствора дифенилкарбазида, доливают водой и перемешивают Измеряют оптическую плотность раствора сразу или, если присутствует ванадий в анализируемой пробе, через 10 мин на спектрофотометре при длине волны 540 нм или фотоэлектроколориметре в интервале длин волн от 520 до 540 нм.

В качестве раствора сравнения используют воду.

2.6 Для внесения поправки на содержание хрома в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание хрома по градуировочному графику

2.7 Для построения градуировочного графика в шесть из семи стаканов вместимостью 100 см^3, содержащих по 25 см^3 раствора контрольного опыта, помещают 1, 2, 3, 4, 5 и 6 см^3 стандартного раствора хрома Б, что соответствует 0,000005, 0,000010, 0,000015, 0,000020, 0,000025 и 0,000030 г хрома, нейтрализуют раствором серной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм^3 по метиловому оранжевому и дают 2 см^3 в избыток. Растворы перемешивают, нагревают до кипения, приливают по 1 см^3 раствора азотнокислого серебра и по 10 см^3 раствора надсернокислого аммония Растворы кипятят 10—15 мин, охлаждают, переливают в мерные колбы вместимостью 100 см^3, приливают по 5 см^3 раствора дифенилкарбазида, доливают водой до метки и перемешивают Оптическую плотность измеряют, как указано в п 2.2.5

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора хрома, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям хрома строят градуировочный график.

3 Обработка результатов

3.1 Массовую долю хрома (X_{Cr}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Cr}=\frac{m_1}{m}\cdot 100,$$

где m_1 — масса хрома в объеме раствора, используемого для измерения, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески в объеме раствора, используемого для измерения, г.

2 3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений для доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,02 до 0,05 включ.	0,008
Св 0,05 » 0,1 »	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,03

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении трехвалентного хрома до шестивалентного надсернокислым аммонием в сернокислой среде в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора. Шестивалентный хром восстанавливают раствором двойной сернокислой соли закиси железа-аммония, избыток который титруют раствором марганцовокислого калия. Ванадий не мешает определению хрома.

3 1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 700 °С.

Чашки и тигли платиновые по ГОСТ 6563

Тигли никелевые или стеклоуглеродные

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия перекись.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839* высушенный при 105—110 °С в течение 1—1,5 ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:9, 1:20, 1:100.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 200 г/дм^3.

Марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ 435, раствор 1 г/дм^3.

* До 01.01.90

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 2,5 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор 50 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор 12 г/дм³: 12 г соли Мора растворяют в 300 см³ серной кислоты, разбавленной 1:20. Разбавляют этой же кислотой до 1 дм³ и перемешивают.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,03 моль/дм³: 0,948 г соли растворяют в 1 дм³ воды, тщательно перемешивают и фильтруют через волокнистый асбест или стеклянную вату в склянку из темного стекла и выдерживают 6—8 сут. После этого раствор сифонируют и хранят в склянке из темного стекла.

Массовую концентрацию (C) раствора марганцовокислого калия по щавелевокислому натрию устанавливают следующим образом: 0,05—0,08 г щавелевокислого натрия помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ серной кислоты, разбавленной 1:9, нагревают до 70—80 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления устойчивой розовой окраски раствора

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия (C) в граммах хрома на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 0{,}2588}{V},$$

где m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

0,2588 — коэффициент пересчета количества щавелевокислого натрия на эквивалентное количество хрома;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. *Кислотное разложение*

3.2.1.1. Навеску массой 1 г помещают в платиновую чашку, приливают 5 см³ азотной кислоты, 15—20 см³ фтористоводородной кислоты и 20—25 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор выпаривают до выделения обильных паров серного ангидрида. Остаток охлаждают, стенки чашки обмывают водой и раствор снова выпаривают до выделения обильных паров серного ангидрида. Содержимое чашки охлаждают, приливают 50 см³ воды и нагревают до растворения растворимых солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 500 см³. Промывают чашку и фильтр с остатком 2—3 раза серной кислотой, разбавленной 1:100, и 4—6 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

3.2.1.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при 500—600 °С и охлаждают. К остатку прибавляют 3 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С. Плав выщелачивают в 40—50 см³ горячей воды, тигель извлекают из стакана и обмывают его водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

3.2.2. *Щелочное сплавление*

Помещают 5 г углекислого натрия в стеклоуглеродный или никелевый тигель, прибавляют навеску массой 1 г и 5 г перекиси натрия и перемешивают сухим стальным шпателем.

Нагревают тигель до расплавления смеси и сплавляют в течение 3 мин при 650—700 °С. Плав охлаждают и выщелачивают в 200 см³ воды, тигель вынимают, обмывают его водой. Раствор нейтрализуют серной кислотой, разбавленной 1:1, и приливают еще 25 см³ этой же кислоты. Затем прибавляют несколько капель перекиси водорода для растворения осадка, прозрачный раствор кипятят для разрушения избытка перекиси водорода.

3.2.3. К раствору, полученному по п. 3.2.1 или 3.2.2, объем которого должен быть 250—300 см³, приливают 10 см³ ортофосфорной кислоты и 10 см³ раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают до кипения, приливают 15—20 см³ раствора надсернокислого аммония и кипятят до появления слабо-розовой окраски (3—5 мин). Если в процессе кипячения раствор не окрашивается, прибавляют 3—4 капли раствора сернокислого марганца и снова кипятят до появления окраски. К горячему раствору приливают 10 см³ раствора хлористого натрия, затем раствор кипятят до исчезновения розовой окраски и разрушения избытка надсернокислого аммония и охлаждают. К раствору приливают из бюретки раствор соли Мора до перехода желтой окраски раствора в зеленовато-голубую и в избыток 5—7 см³. Избыток раствора соли Мора титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски раствора, сохраняющейся в течение 1 мин.

Одновременно устанавливают соотношение между растворами соли Мора и марганцовокислого калия следующим образом: в коническую колбу вместимостью 500 см³ приливают из бюретки 10 см³ раствора соли Мора, приливают 100 см³ серной кислоты, разбавленной 1:20, и титруют раствором марганцовокислого калия до слабо-розовой окраски, сохраняющейся в течение 1 мин.

Соотношение (K) между объемами растворов соли Мора и марганцовокислого калия вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V_2}$$

где V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование соли Мора, см³;

V_2 — объем раствора соли Мора, см³.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю хрома (X_{Cr}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Cr}=\frac{C(K\cdot V_3-V_4)}{m_0}\cdot 100,$$

где C — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия по хрому, г/см³;

K — соотношение между растворами соли Мора и марганцовокислого калия;

V_3 — объем раствора соли Мора, см³;

V_4 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, см³;

m_0 — масса навески высушенной пробы, г.

3.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля хрома, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,5 до 1,0 включ.	0,05

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР**

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88 № 4190**

3. **Срок первой проверки — 1998 г.**
Периодичность проверки — 8 лет

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 18262.10—72**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	2.1, 3.1	ГОСТ 6552—80	3.1
ГОСТ 61—75	2.1	ГОСТ 6563—75	3.1
ГОСТ 435—77	3.1	ГОСТ 7172—76	3.1
ГОСТ 1277—75	2.1, 3.1	ГОСТ 10484—78	3.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 10929—76	2.1 3.1
ГОСТ 4208—72	3.1	ГОСТ 18262.0—88	
ГОСТ 4220—75	2.1	ГОСТ 18300—87	2.1
ГОСТ 4233—77	3.1	ГОСТ 20478—75	2.1 3.1
ГОСТ 4461—77	3.1	ГОСТ 20490—75	2.1 3.1
ГОСТ 5839—77	3.1		

gost.e-ecolog.ru