ГОСТ 15934.6—80

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Издание официальное

БЗ 11—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.343-15:546.621-31.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ

Методы определения окиси алюминия

ГОСТ 15934.6—80

Copper concentrates.
Methods for determination of aluminium oxide

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.81

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает титриметрический и атомно-абсорбционный методы определения массовой доли окиси алюминия свыше 0,2 до 5 %.

Титриметрический метод основан на косвенном титровании ионов алюминия раствором трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым после отделения мешающих определению элементов в виде диэтилдитиокарбаматов или без их отделения.

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении поглощения линии алюминия в пламени ацетилен—закись азота при длине волны 309,3 нм.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0 и ГОСТ 26100.
(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота азотная по ГОСТ 4461.
Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.
Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, 1:3, 1:99.
Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.
Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.
Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.
Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор 200 г/дм^3.
Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.
Ксиленоловый оранжевый, индикатор: одну весовую часть ксиленолового оранжевого смешивают со ста частями азотнокислого калия.
Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 1 моль/дм^3.
Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 500 г/дм^3.
Натрий фтористый по ГОСТ 4463, насыщенный раствор.
Хлороформ технический по ГОСТ 20015.
Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 150 г/дм^3.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и раствор 1 моль/дм^3.

Ацетатный буферный раствор с pH 5,6—5,8: к раствору уксуснокислого аммония приливают уксусную кислоту до получения необходимого значения pH, контролируя по индикаторной бумажке, на 1000 см^3 раствора требуется 30 см^3 уксусной кислоты. Полученное значение pH контролируют на pH-метре.

Фенолфталеин, раствор 1 г/дм^3 в спирте.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,025 М раствор: 9,31 г трилона Б растворяют в воде, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и отфильтровывают.

Цинк гранулированный по ГОСТ 3640, 0,025 М раствор: 1,6342 г цинка помещают в стакан вместимостью 250 см^3 и приливают 20 см^3 разбавленной 1:3 соляной кислоты. После растворения цинка раствор нагревают и выпаривают до получения влажных солей. К остатку приливают 100 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 40 см^3 раствора уксуснокислого натрия, затем уксусной кислотой доводят pH раствора до 5,5, контролируя по pH-метру, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора соответствует 0,001274 г окиси алюминия.

Буферный раствор: 420—425 см^3 раствора уксусной кислоты 1 моль/дм^3 смешивают с 50 см^3 раствора 1 моль/дм^3 гидроокиси натрия, разбавляют водой до 500 см^3 и доводят до pH-3,8, прибавляя раствор гидроокиси натрия или уксусную кислоту.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Определение алюминия с отделением мешающих элементов

Навеску медного концентрата массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, смачивают водой, приливают 20 см^3 соляной кислоты и нагревают в течение 15 мин. Затем приливают 10 см^3 азотной кислоты и выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 5 см^3 соляной кислоты, прибавляют 50 см^3 горячей воды и нагревают до кипения, после чего раствор отфильтровывают через плотный фильтр в стакан вместимостью 250—300 см^3.

Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей разбавленной 1:99 соляной кислотой, затем 3—4 раза горячей водой.

Если нерастворимый остаток имеет темный цвет, фильтр с осадком помещают в платиновый тигель и озоляют. Затем приливают 10 см^3 плавиковой кислоты, 2—3 см^3 разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор досуха.

В платиновый тигель добавляют 1—2 г углекислого калия-натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000—1050 °С для получения однородного подвижного плава.

Тигель с плавом охлаждают и погружают в стакан с фильтратом. Если плав полностью не растворится, то к раствору прибавляют небольшими порциями соляную кислоту до растворения плава, не допуская ее избытка. После этого тигель извлекают и обмывают водой над стаканом. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Затем раствор отфильтровывают через сухой фильтр средней плотности в сухой стакан вместимостью 100 см^3.

Отбирают 50 см^3 раствора в делительную воронку вместимостью 200 см^3, прибавляют 10 см^3 буферного раствора, 10 см^3 диэтилдитиокарбамата натрия, взбалтывая после прибавления каждого реактива, и оставляют на 1 мин. Затем прибавляют 30 см^3 хлороформа и экстрагируют в течение 1 мин.

После расслоения жидкостей органический слой отделяют, а к водному слою прибавляют 5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 20 см^3 хлороформа. Экстракцию повторяют. Водный слой промывают хлороформом порциями по 5 см^3 до получения бесцветного экстракта. Органический слой отделяют и отбрасывают.

Водный раствор из делительной воронки отфильтровывают через фильтр средней плотности в стакан вместимостью 400 см^3. Фильтр промывают 2—3 раза водой. Фильтрат разбавляют водой до 200 см^3, приливают 10—25 см^3 трилона Б и кипятят в течение 3 мин.

Раствор охлаждают, прибавляют ксиленоловый оранжевый и приливают по каплям аммиак до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую, затем приливают по каплям разбавленную 1:1 соляную кислоту до перехода окраски раствора в желтый цвет и титруют раствором цинка избыточное количество трилона Б до изменения цвета раствора из желтого в красно-фиолетовый. Количество уксуснокислого цинка, израсходованное на это титрование, в расчет не принимают.

После этого прибавляют 10 см^3 раствора фтористого натрия, кипятят раствор 10 мин (раствор приобретает желтый цвет) и охлаждают. Освобожденное количество трилона Б, эквивалентное содержанию алюминия, титруют раствором цинка до изменения окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.2. Определение алюминия без отделения мешающих элементов

Для определения алюминия можно использовать фильтрат, полученный по ГОСТ 15934.4 в отсутствие титана после выделения кремнекислоты, и остаток в платиновом тигле после обработки фтористоводородной кислотой, который сплавляют затем с 0,5 г пиросульфата калия при температуре 600—700 °С до получения подвижного плава. Тигель с содержимым охлаждают, плав выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой, и присоединяют к фильтрату, указанному выше. Объем раствора не должен превышать 200—250 см^3.

К полученному раствору приливают 30—60 см^3 0,1 моль/дм^3 раствора трилона Б и нагревают до 45—50 °С. Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до слабо-розовой окраски раствора. Затем по каплям приливают раствор соляной кислоты (1:1) до исчезновения розовой окраски раствора.

После нейтрализации приливают 25—30 см^3 ацетатного буферного раствора с pH 5,6—5,8, кипятят 2—3 мин, быстро охлаждают в проточной воде, прибавляют 3—4 капли раствора ксиленолового оранжевого концентрации 5 г/дм^3 и избыточное количество трилона Б оттитровывают 0,025 или 0,05 моль/дм^3 раствором цинка до перехода окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую. Это количество раствора цинка при расчете массовой доли окиси алюминия не учитывается.

Затем к раствору прибавляют 1,5—2 г фтористого аммония и кипятят 2—3 мин. При этом раствор приобретает вновь желтый цвет. Его быстро охлаждают и титруют 0,025 или 0,05 моль/дм^3 раствором цинка до постоянной красно-фиолетовой окраски раствора.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах (определенную по п. 3.1) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0{,}001274 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где V — объем раствора цинка, израсходованный на второе титрование, см^3;

0,001274 — количество окиси алюминия, соответствующее 0,025 М раствору цинка, г;

m — масса навески концентрата, г.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.1а. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах (определенную по п. 3.2) вычисляют по формуле

$$X = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},$$

где T — массовая концентрация раствора цинка по окиси алюминия, г/см^3;

V — объем раствора цинка, израсходованный на титрование, см^3;

m — масса навески концентрата, г.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

4.2. Разность между результатами двух параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности P = 0,95 не должна превышать значений абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_п$) и воспроизводимости (D), приведенных в таблице.

Массовая доля окиси алюминия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_п$)	анализов (D)
От 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,06
Св. 0,40 » 0,80 »	0,06	0,09
» 0,80 » 1,60 »	0,15	0,30
» 1,60 » 3,20 »	0,20	0,40
» 3,20 » 6,00 »	0,25	0,50

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок или по стандартному образцу медного концентрата в соответствии с ГОСТ 27329 не реже одного раза в шесть месяцев.

Результаты анализа проб считаются правильными, если при использовании метода добавок найденная величина добавки отличается от введенной ее величины не более чем на $0{,}5\sqrt{D_1^2+D_2^2}$, где D_1 и D_2 — допускаемое расхождение двух результатов анализа для пробы и пробы с добавкой соответственно.

Если используется стандартный образец, то результаты анализа проб считаются правильными, когда воспроизведенная массовая доля данного компонента в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на $0{,}71D$, приведенного в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Источник излучения на алюминий.

Компрессор воздушный.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:4, 1:100 и раствор 2 моль/дм^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:10.

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор 10 г/дм^3.

Алюминий по ГОСТ 11069.

Стандартные растворы алюминия.

Раствор А: навеску металлического алюминия массой 0,529 г растворяют при нагревании в 20—30 см^3 соляной кислоты, добавляя ее небольшими порциями и 3—5 капель азотной кислоты до полного растворения навески. Затем раствор выпаривают до сухих солей, приливают 30—40 см^3 воды, 15 см^3 соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки.

1 см^3 раствора А содержит 1 мг окиси алюминия.

Раствор Б: 20 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доводят водой до метки.

1 см^3 раствора Б содержит 0,1 мг окиси алюминия.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску медного концентрата массой 1,00 г помещают в стакан из стеклоуглерода или фторопластовый, добавляют 2—3 см^3 воды, приливают 5 см^3 фтористоводородной кислоты, 10 см^3 азотной кислоты, 2—3 см^3 брома.

Накрывают стакан крышкой (фторопластовой или фарфоровой), оставляют без нагревания в течение 20—30 мин, затем снимают крышку и нагревают до полного удаления брома. Добавляют

10—15 см³ соляной кислоты и выпаривают до сухих солей, приливают еще 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до сухих солей.

После этого в стакан приливают 10 или 20 см³ соляной кислоты (в зависимости от вместимости мерной колбы), 20—30 см³ воды, нагревают до растворения солей и после охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 или 200 см³, добавляют 3 или 6 см³ раствора хлористого натрия и доводят водой до метки. Одновременно готовят раствор контрольного опыта. Приготовленные растворы следует сразу же переливать во фторопластовый стакан (или в стакан из стеклоуглерода), где проводилось разложение навески, и закрывать крышкой.

Допускается использование фильтрата, полученного после отделения кремнекислоты по ГОСТ 15934.4.

Растворы анализируемой пробы, контрольного опыта и растворы сравнения распыляют в пламени ацетилен—закись азота, регистрируя поглощение резонансной линии алюминия при длине волны 309,3 нм.

Условия изменения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массу окиси алюминия определяют по градуировочному графику.

Допускается определение в анализируемом растворе окиси кальция и магния. Для этого необходимо при переведении раствора анализируемой пробы в мерную колбу добавить в нее 10 см³ раствора лантана (5 г/дм³).

5.2.2. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения: в ряд мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0; 2,0; 5,0; 10 и 25 см³ стандартного раствора Б; 5,0; 10; 20; 30 и 50 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0; 2; 5; 10; 25; 50; 100; 200; 300 и 500 мг/см³ окиси алюминия. Затем во все колбы добавляют по 10 см³ соляной кислоты, 3 см³ раствора хлористого натрия и доводят водой до метки. Измеряют поглощение и по полученным данным строят график.

5.3. Обработка результатов

5.3.1. Массовую долю окиси алюминия (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — массовая концентрация окиси алюминия в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мг/см³;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески концентрата, г.

5.3.2. Расхождения результатов параллельных определений и результатов анализов — по п. 4.2.

5.3.3. При разногласиях в оценке массовой доли окиси алюминия применяют титриметрический метод.

Разд. 5. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Н. Семавин, Э.Н. Гадзалов, Э.Б. Маковская, В.Г. Соколова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.04.80 № 1981

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15934.6—70

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 61—75	2
ГОСТ 199—78	2
ГОСТ 2082.0—81	1.2
ГОСТ 3117—78	2
ГОСТ 3118—77	2,5.2
ГОСТ 3640—94	2
ГОСТ 3760—79	2,5.2
ГОСТ 3773—72	5.2
ГОСТ 4204—77	2,5.2
ГОСТ 4217—77	2
ГОСТ 4233—77	5.2
ГОСТ 4328—77	2
ГОСТ 4332—76	2,5.2
ГОСТ 4461—77	2,5.2
ГОСТ 4463—76	2
ГОСТ 5457—75	5.2
ГОСТ 7172—76	2
ГОСТ 8864—71	2
ГОСТ 10484—78	2,5.2
ГОСТ 10652—73	2
ГОСТ 11069—74	5.2
ГОСТ 15934.4—80	3.2,5.2.1
ГОСТ 18300—87	2
ГОСТ 20015—88	2
ГОСТ 26100—84	1.2
ГОСТ 27329—87	1.1,4.3

5. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 16.04.91 № 507

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., апреле 1991 г. (ИУС 7—85, 7—91)

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.04.99. Подписано в печать 20.05.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 116 экз. С 2860. Зак. 436.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru