УДК 622.346.1—15:546.284.06 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 15848.12—90
(ИСО 5997—84)

Chromium ores and concentrates.
Methods for determination of silicon dioxide

ОКСТУ 0741

Срок действия с 01.01.92
до 01.01.2002

Настоящий стандарт распространяется на хромовые руды и концентраты и устанавливает фотометрический (при массовых долях от 0,1 до 1 % и от 0,5 до 10 %) и гравиметрический (при массовой доле от 1 до 30 %) методы определения диоксида кремния. Методы определения диоксида кремния по международному стандарту ИСО 5997—84 указаны в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 15848.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на взаимодействии кремниевой кислоты и молибдата аммония с образованием окрашенной в желтый цвет кремнемолибденовой гетерополикислоты, которую восстанавливают аскорбиновой кислотой до окрашенного в синий цвет кремнемолибденового комплексного соединения.

Навеску хромовой руды или концентрата сплавляют со смесью углекислого натрия, тетраборнокислого натрия и азотнокислого калия в платиновом тигле или с пероксидом натрия в железном тигле.

2.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Тигли железные.

gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная 1:1 и раствор с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³ (6 см³ серной кислоты на 1 дм³ воды).

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или по ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:3.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Кислота аскорбиновая и раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³, свежеприготовленный.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 (перманганат калия), раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³.

Натрия перекись (пероксид натрия).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия), х.ч.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия), х. ч., обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия), х. ч.

Смесь для сплавления: 100 г безводного углекислого натрия смешивают с 50 г обезвоженного тетраборнокислого натрия, 1 г азотнокислого калия и тщательно растирают в агатовой или кварцитовой ступке. Смесь хранят в закрытой банке.

Спирт этиловый гидролизный ректификованный.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765 (24-оксогептамолибдат (VI) аммония), раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³. Раствор хранят в кварцевом или полиэтиленовом сосуде. Реактив предварительно перекристаллизовывают. Для этого 250 г реактива помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта и дают осадку отстояться в течение 1 ч. Осадок отфильтровывают под вакуумом на фильтр средней плотности, помещенный в воронку Бюхнера, промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Смесь кислот: 5 г лимонной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см³ воды.

Кремния диоксид, ос. ч.

Стандартные растворы диоксида кремния.

Раствор А: 0,1 г диоксида кремния, измельченного и высушенного при 1000—1100 °С до постоянной массы, помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г смеси для сплавления, перемешивают платиновой проволокой, закрывают платиновой крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С в течение 25—30 мин. Плав выщелачивают в полиэтиленовом стакане горячей водой, охлаждают, затем при перемешивании приливают 60—70 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вмести-

мостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора А содержит 0,0001 г диоксида кремния.

Раствор Б: 25 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,000005 г диоксида кремния.

Раствор В: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора В содержит 0,00002 г диоксида кремния.

Стандартные растворы хранят в кварцевых или полиэтиленовых сосудах.

2.3. **Фотометрический метод при массовой доле диоксида кремния от 0,1 до 1 %**

2.3.1. Аликвотная часть раствора при массе навески 0,1 г в зависимости от массовой доли диоксида кремния указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля диоксида кремния, %	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,1 до 0,5	10
Св 0,5 » 1	5

Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г смеси для сплавления, перемешивают платиновой проволокой, накрывают платиновой крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С.

После охлаждения тигель помещают в полиэтиленовый стакан, плав выщелачивают в 40—50 см³ горячей воды. При перемешивании раствора приливают 30 см³ соляной кислоты (1:3), раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора согласно табл. 1. В одну из колб приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония. Растворы в колбах доливают водой до объема 60—70 см³, перемешивают и оставляют на 10 мин. В обе колбы приливают по 5 см³ смеси кислот, доливают водой до метки, перемешивают и через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектрокалориметре с красным светофильтром (область светопропускания 660—680 нм).

В качестве раствора сравнения применяют раствор, в который не добавлен раствор молибденовокислого аммония.

По найденному значению оптической плотности раствора с учетом значения контрольного опыта по градуировочному графику находят массу диоксида кремния.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью по 100 см³ наливают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004 и 0,00005 г диоксида кремния. Шестая мерная колба служит для проведения контрольного опыта. В колбы приливают по 1,5 см³ соляной кислоты (1:3), по 60—65 см³ воды, по 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 10 мин. Затем приливают по 5 см³ смеси кислот, доливают водой до метки, перемешивают и через 15 мин фотометрируют, как указано в п. 2.3.1. В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам диоксида кремния в граммах строят градуировочный график.

2.4. **Фотометрический метод при массовой доле диоксида кремния от 0,5 до 10 %.**

2.4.1. Аликвотная часть раствора при массе навески пробы 0,1 г в зависимости от массовой доли диоксида кремния указана в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля диоксида кремния, %	Аликвотная часть раствора, см³	Масса диоксида кремния в аликвотной части раствора, мкг
0,5—5	10	20—200
1—10	5	20—200

Навеску хромовой руды или концентрата массой 0,1 г помещают в железный тигель, перемешивают с 2 г пероксида натрия, насыпают сверху еще 1 г пероксида натрия и сплавляют при 700—750 °С в течение 5—7 мин до получения однородного плава. После охлаждения тигель помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 300 см³ и плав выщелачивают 50—70 см³ воды, закрыв стакан полиэтиленовой крышкой.

Тигель вынимают из стакана, обмывают крышку и тигель водой. К раствору при перемешивании приливают 12 см³ соляной кислоты. После растворения гидроксидов раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора согласно табл. 2, приливают 35 см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³. В одну из колб приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и выдерживают в течение 10 мин.

В обе колбы приливают до 15 см³ серной кислоты (1:3), по каплям раствор марганцовокислого калия до розового окрашивания, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты (после приливания

каждого реактива раствор перемешивают), доливают водой до метки и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектрокалориметре в интервале длин волн 630—750 нм или на спектрофотометре при длине волны 810 нм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, в который не прилит раствор молибденовокислого аммония.

По найденному значению оптической плотности раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта по градуировочному графику находят массу диоксида кремния.

2.4.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020 г диоксида кремния. Седьмая колба служит для проведения контрольного опыта. Во все колбы приливают раствор контрольного опыта, полученного по п. 2.4.1, в объеме, равном объему аликвоты анализируемого раствора, 35 см³ раствора серной кислоты с молярной концентрацией 0,11 моль/дм³, 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и выдерживают 10 мин. Приливают 15 см³ серной кислоты (1:3), по каплям раствор марганцовокислого калия до розового окрашивания, 10 см³ раствора аскорбиновой кислоты (после добавления каждого реактива раствор перемешивают). Доливают водой до метки и перемешивают.

Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 2.4.1. В качестве раствора сравнения используют воду.

По найденным значениям оптической плотности растворов с учетом величины контрольного опыта и соответствующим им массам диоксида кремния в граммах строят градуировочный график.

Для построения градуировочного графика допускается использовать растворы стандартных образцов, близких по составу к анализируемым пробам и полученных в соответствии с ходом анализа, изложенным в п. 2.4.1.

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Метод заключается в разложении навески хромовой руды или концентрата в азотной, серной и хлорной кислотах или сплавлении навески с пероксидом натрия, выщелачивании плава водой и выделении кремниевой кислоты в осадок выпариванием раствора с серной кислотой до появления ее паров или до появления паров серной и хлорной кислот при разложении навески смесью кислот. Осадок кремниевой кислоты прокаливают и обрабатывают фтористоводородной кислотой. Массовую долю диоксида кремния на-

ходят по разности в массе осадка до и после его обработки фтористоводородной кислотой.

3.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Тигли железные.

Тигли никелевые.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрия перекись (пероксид натрия).

3.3. **Проведение анализа**

3.3.1. Масса навески хромовой руды или концентрата и количество хлорной кислоты, необходимое для разложения навески, в зависимости от массовой доли диоксида кремния указаны в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля диоксида кремния, %	Масса навески руды или концентрата, г	Количество хлорной кислоты необходимое для разложения навески, см^3
От 0,5 до 1	1	70
Св 1 » 10	0,5	50
» 10 » 30	0,2	30

Навеску руды или концентрата помещают в стакан вместимостью 400 см^3, смачивают водой, приливают 5 см^3 азотной, 10 см^3 серной кислоты и хлорную кислоту согласно табл. 3 и нагревают до начала выделения паров хлорной и серной кислот, накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревание еще 10—15 мин, после чего раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана водой, вновь накрывают стакан стеклом и нагревают до начала выделения паров серной и хлорной кислот и еще 10—15 мин. Эту операцию повторяют до полного разложения навески. Содержимое стакана вновь охлаждают, приливают 100—150 см^3 горячей воды и нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной

фильтробумажной массы, промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:1) и 3—4 раза горячей водой. Фильтрат и промывную жидкость собирают в стакан вместимостью 600 см³. Осадок сохраняют. Фильтрат и промывную жидкость выпаривают до появления паров хлорной и серной кислот. Кремниевую кислоту дополнительно выделяют, отфильтровывают и промывают, как указано ранее.

Фильтры с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, приливают 6—7 капель серной кислоты (1:1), 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не доводя до кипения, выпаривают содержимое тигля до удаления паров серной кислоты. Остаток прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы.

3.3.2. При разложении навески сплавлением с пероксидом натрия ее помещают в железный или никелевый тигель, насыпают 8—10 г пероксида натрия и перемешивают, затем еще насыпают сверху 1—2 г пероксида натрия и сплавляют при 700—750 °С, периодически перемешивая содержимое тигля. Тигель охлаждают, помещают в полиэтиленовый или тефлоновый стакан и выщелачивают плав в 150—200 см³ воды. Стакан в процессе выщелачивания накрывают часовым стеклом. Тигель и часовое стекло обмывают горячей водой. К содержимому стакана осторожно приливают соляную кислоту до растворения пироксидов.

Раствор переливают в стеклянный стакан вместимостью 800 см³. Раствор охлаждают, осторожно приливают 60 см³ серной кислоты при массе навески 1 г или 40 см³ при массе навески 0,5 или 0,2 г, перемешивают и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и еще 2—3 мин. Раствор снова охлаждают, осторожно приливают 500—600 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:3) и 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат выпаривают до начала выделения паров серной кислоты и продолжают нагревание еще 2—3 мин. Соли растворяют, отфильтровывают осадок кремниевой кислоты и промывают его, как указано ранее. Дополнительно выделенный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю диоксида кремния (X_{SiO_2}) в процентах при определении фотометрическим методом вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса диоксида кремния, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной руды или концентрата, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.2. Массовую долю диоксида кремния (X_{SiO_2}) в процентах при определении гравиметрическим методом вычисляют по формуле

$$X_{SiO_2} = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком диоксида кремния до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_3 — масса тигля с осадком диоксида кремния в контрольном опыте до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_4 — масса тигля с остатком в контрольном опыте после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m — масса высушенной навески пробы, г.

4.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должно превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля диоксида кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,1 до 0,2	0,04
Св 0,2 » 0,5	0,06
» 0,5 » 1,0	0,10
» 1,0 » 2,0	0,15
» 2,0 » 5,0	0,20
» 5,0 » 10,0	0,30
» 10,0 » 20,0	0,40
» 20,0 » 30,0	0,50

ПРИЛОЖЕНИЕ

РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ

Определение кремния Метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии и гравиметрический метод (ИСО 5997—84)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает следующие методы определения содержания кремния в хромовых рудах и концентратах

метод А метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии, применимый для продуктов с содержанием кремния от 0,05 до 0,5 % (*m/m*),

метод Б гравиметрический метод, применимый для продуктов с содержанием кремния от 0,5 до 15 % (*m/m*)

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 15848 0 (ИСО 6629)

2 Ссылка

ГОСТ 15848 0 (ИСО 6629) Руды хромовые и концентраты Методы химического анализа Общие требования

3. Метод А. Спектрометрический метод для содержания кремния от 0,05 до 0,5 % (*m/m*)

3 1 Сущность метода

Разложение навески сплавлением со смесью для сплавления Растворение плава в воде

Установление pH раствора соляной кислотой Взаимодействие кремния с молибдатом аммония и восстановление аскорбиновой кислотой в присутствии лимонной кислоты

Спектрометрическое измерение при длине волны 810 нм или в области от 620 до 640 нм

3 2 Реакции

Метод основан на взаимодействии кремневой кислоты с молибдатом аммония с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты, которая восстанавливается аскорбиновой кислотой до синего кремнемолибденового комплекса

3 3 Реактивы

3 3 1 *Смесь для сплавления*

Смешивают 100 г безводного карбоната натрия, 50 г тетрабората натрия (предварительно прокаленного до прекращения вспенивания) и 0,5 г нитрата калия и тщательно растирают в ступке, изготовленной из корунда или твердой стали

3 3 2 *Молибдат аммония, раствор — 50 г/дм³*

Раствор хранят в сосуде из полиэтилена При необходимости реактив следует предварительно перекристаллизовать Для этого 250 г реактива помещают в стакан вместимостью 650 см³ и растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С Раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр, прибавляют при перемешивании 300 см³ этилового спирта (96 % м/м) и дают раствору отстояться в течение 1 ч для коагуляции осадка

Осадок отфильтровывают под вакуумом через фильтр средней плотности, промывают два или три раза спиртом и высушивают на воздухе

3 3 3 *Соляная кислота, 1,19 г/см³, разбавленная 1 3*

3 3 4 *Смесь кислот*

Растворяют 5 г лимонной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты в 100 см³ воды

Используют свежеприготовленную смесь

3 3 5 *Кремний, стандартный раствор, 50 мг/дм³*

Взвешивают 0,1070 г двуокиси кремния, прокаленной в платиновом тигле при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы, прибавляют 2 г смеси для сплавления (п 3 3 1), перемешивают платиновой проволокой, накрывают платиновой крышкой и плавят при температуре 1000—1100 °С Тигель с плавом переносят в стакан вместимостью 1000 см³ При осторожном нагревании растворяют плав в 100—150 см³ раствора карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³ Раствор охлаждают, разбавляют раствором карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³ примерно до 750 см³, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 дм³, доводят раствор до метки раствором карбоната натрия с концентрацией 10 г/дм³ и перемешивают

Хранят раствор в сосуде из полиэтилена

Пипеткой отбирают 25 см³ этого раствора в стакан вместимостью 500 см³, разбавляют водой до 350—400 см³, подкисляют соляной кислотой (п 3 3 3) до установления значения pH, равного 1,5—1,7, измеряя pH при помощи pH-метра (п 3 4 4), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и перемешивают

1 см³ этого стандартного раствора содержит 0,0025 мг кремния

3 4 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование

3 4 1 **Платиновый тигель с платиновой крышкой и платиновой палочкой.**

3 4.2 **Спектрофотометр или**

3 4 3 **Фотоэлектроколориметр**

3 4 4 pH-метр.

3 5 Выполнение работы

3 5 1 *Навеска пробы*

Взвешивают 0,1 г анализируемой пробы*

3 5 2 *Контрольный опыт*

Контрольный опыт проводят через все стадии анализа

3 5 3 *Разложение навески*

Переносят навеску пробы (п 3 5 1) в платиновый тигель (п 3 4 1), прибавляют 2 г смеси для сплавления (п 3 3 1), перемешивают платиновой палочкой (п 3 4 1), накрывают платиновой крышкой (п 3 4 1) и плавят при температуре 1000—1100 °С Охлаждают тигель, содержащий плав, и переносят его в стакан из фторопласта вместимостью 250 см³ Растворяют плав в 70—80 см³ воды при осторожном нагревании (если необходимо, раствор фильтруют) Раствор охлаждают, подкисляют соляной кислотой (п 3.3 3) до установления значения pH, равного 1,5—1,7, контролируя pH при помощи pH-метра (п 3 4 4), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят раствор до метки водой и перемешивают

3 5 4 *Подготовка анализируемого раствора*

Пипеткой отбирают соответствующие аликвоты раствора, объем которых зависит от ожидаемого содержания кремния в пробе (табл 5), в две мерные колбы вместимостью по 100 см³

Таблица 5

Ожидаемое содержание кремния, % (*m*/*m*)	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,05 до 0,25	10
» 0,25 » 0,50	5

В каждую колбу прибавляют 1,5 см³ соляной кислоты (п 3 3 3) и 60—65 см³ воды В одну из колб прибавляют 5 см³ раствора молибдата аммония (п 3.3 2), перемеш ивают и выдерживают раствор в течение 10 мин

В обе колбы прибавляют смесь кислот (п 3 3 4), доводят раствор до метки водой, перемешивают и выдерживают в течение 15 мин

3 6 Спектрометрическое измерение

Измеряют абсорбцию раствора при помощи спектрофотометра (п 3 4 2) при длине волны 810 нм или при помощи фотоэлектроколориметра (п 3 4 3) при длине волны от 620 до 640 нм в кюветах длиной от 20 до 50 мм относительно раствора сравнения, к которому не прибавлялся раствор молибдата аммония

3 7 Построение градуировочного графика

Из бюретки в каждую из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ вводят 0,0, 2,0, 4,0 6,0, 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора кремния (п 3 3 5), соответствующих 0,0, 0,005, 0,010, 0,015, 0,020 и 0,025 мг Si Прибавляют 1,5 см³ соляной кислоты (п 3 3 3), 60—65 см³ воды и 5 см³ раствора молибдата аммония (п 3 3 2), перемешивают и выдерживают раствор в течение 10 мин Затем прибавляют 5 см³ смеси кислот (п 3 3 4), доводят до метки водой, перемешивают и выдерживают раствор в течение 15 мин,

Измеряют абсорбцию каждого раствора, как установлено в п 3 6 с использованием в качестве раствора сравнения нулевой раствор

Строят градуировочный график путем нанесения значений абсорбции растворов в зависимости от номинального содержания кремния

3 8 Выражение результатов

3 8 1 *Расчет*

При помощи градуировочного графика (п 3 7) переводят значения абсорбции в массовую долю кремния в анализируемом растворе, вычитая абсорбцию контрольного опыта

Массовую долю кремния (X_{Si}) в процентах (m/m) вычисляют по формуле

$$X_{Si} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_2 \cdot 1000} \cdot K = \frac{m_1}{m_2 \cdot 10} K,$$

где m_1 — масса кремния в аликвоте анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мг,

m_2 — масса навески пробы, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г,

K — коэффициент пересчета содержания кремния на его содержание в сухом материале

3 8 2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл 6

Таблица 6

Массовая доля кремния, % (m/m)	Допускаемое расхожение, % (m/m)
От 0,05 до 0,25	0,02
» 0,25 » 0,50	0,05

4. Метод Б. Гравиметрический метод для определения содержания кремния от 0,5 до 15 % (m/m)

4 1 Сущность метода

Разложение навески пробы либо по методу 1, либо по методу 2

Метод 1 разложение сплавлением с перекисью натрия с последующей обработкой соляной и хлорной кислотами

Метод 2 разложение обработкой азотной и хлорной кислотами

Отделение кремниевой кислоты путем выпаривания с хлорной кислотой и последующим фильтрованием Прокаливание осадка и взвешивание Обработка прокаленного осадка фтористоводородной и серной кислотами, прокаливание и повторное взвешивание

4 2 Реактивы

4 2 1 Перекись натрия

Предостережение Во время плавления носить защитные очки Предохранять от влаги Не допускать контакта с органическими веществами, чтобы избежать опасности возможного взрыва

4 2 2 Карбонат натрия безводный

4 2 3 Серная кислота 1,84 г/см^3, разбавленная 1 1

4 2 4 Хлорная кислота, 1,50 г/см^3

Предостережение Существует опасность отравления при вдыхании, проглатывании и попадании на кожу Следует работать в хорошем вытяжном шкафу, вдали от открытого огня и т д Избегать вдыхания паров, не допускать попадания на кожу, в глаза и на одежду

4 2 5 Соляная кислота, 1,19 г/см^3

4 2 6 Соляная кислота, разбавленная 1.4

4 2 7 Соляная кислота, разбавленная 1 9

4 2 8 Соляная кислота, разбавленная 1 100

4 2 9 Фтористоводородная кислота, 1,13 г/см^3

4 2 10 Азотная кислота, 1,4 г/см^3.

4 3 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование.

4 3 1 Железный или никелевый тигель, с никелевой палочкой

4 3 2 Платиновый тигель

4 3 3 Муфельная печь, в которой можно поддерживать температуру в интервале от 1000 до 1100 °С

4 4 Определение

4 4 1 *Навеска пробы*

Взвешивают навеску, руководствуясь данными *табл 7 согласно* ожидаемой массовой доли кремния

Таблица 7

Ожидаемая массовая доля кремния, % (*m/m*)	Масса испытуемого образца г
От 0,5 до 2,5	1,0
» 2,5 » 15	0,5

4 4 2 *Контрольный опыт*

Контрольный опыт проводят через все стадии анализа

4 4 3 *Разложение навески*

Если разложение проводят по методу 1, анализ выполняют по п 4 4 3 1 Если разложение проводят по методу 2, то анализ выполняют по п 4 4 3 2

4 4 3 1 Помещают навеску (п 4 4 1) в железный или никелевый тигель (п 4 3 1) и прибавляют от 8 до 10 г перекиси натрия (п. 4 2 1)

Перемешивают содержимое тигля никелевой палочкой (п 4 3 1), поверх смеси насыпают слой перекиси натрия (п 4 2 1) (от 1 до 2 г) и сплавляют при температуре 800—850 °С, непрерывно перемешивая содержимое путем вращения тигля

Тигель охлаждают, помещают его в стакан из фторопласта вместимостью 500 см^3 и накрывают часовым стеклом из полиэтилена, выщелачивают плав 150—200 см^3 воды. Обмывают часовое стекло и тигель горячей водой и извлекают тигель из стакана К содержимому стакана осторожно прибавляют соляную кислоту (п 4 2 5), пока не растворятся гидроокиси железа, переносят раствор в

стеклянный стакан вместимостью 600 см³, прибавляют 60 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4), перемешивают и нагревают до появления белых паров хлорной кислоты. Нагревание продолжают до начала кристаллизации солей.

Осторожно по внутренней стенке стакана приливают 30 см³ соляной кислоты (п. 4.2.7), а затем 150—200 см³ воды и нагревают, чтобы растворить соли.

Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Обмывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), применяя стеклянную палочку с резиновым наконечником для удаления из стакана всех приставших частиц кремневой кислоты. Осадок промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), а затем 2—3 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 600 см³. Осадок сохраняют на фильтре. К фильтрату прибавляют 10 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4) и выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты. Нагревание продолжают до начала кристаллизации солей. Раствор охлаждают, прибавляют 40—50 см³ горячей воды, перемешивают и нагревают, чтобы растворить соли. Осадок отфильтровывают и промывают, как указано выше.

Полученный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты. Сохраняют фильтр с осадком и продолжают анализ согласно п. 4.4.4.

4.4.3.2. Помещают навеску пробы (п. 4.4.1) в стакан вместимостью 250 см³ и увлажняют ее 5 см³ воды. Прибавляют 50—70 см³ хлорной кислоты (п. 4.2.4) и 5 см³ азотной кислоты (п. 4.2.10). Накрывают стакан часовым стеклом, нагревают до появления белых паров хлорной кислоты и продолжают нагревание, чтобы окислить хром.

Примечание. Упаривание не следует проводить полностью до сухого состояния, так как нагревание солей хлорной кислоты опасно.

Снимают часовое стекло и осторожно по каплям вдоль стенок стакана, прибавляют соляную кислоту (п. 4.2.5), пока не прекратится выделение коричневых паров хлористого хромила и хром восстановится до трехвалентного состояния. Снова накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревать раствор, чтобы полностью окислить хром. Повторяют отгонку хлористого хромила до полного разложения навески. Снова накрывают стакан часовым стеклом и продолжают нагревать до тех пор, пока пары в стакане станут светлыми. Нагревание продолжают до тех пор, пока не испарится большая часть хлорной кислоты, но не следует проводить выпаривание до сухого состояния.

Предостережение. Во время работы с хлористым хромилом следует остерегаться отравления при вдыхании, проглатывании или в результате прикосновения с кожей. Следует работать в хорошем вытяжном шкафу, вдали от открытого огня. Избегать вдыхания паров, попадания их на кожу, в глаза или на одежду.

Стакан охлаждают, прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п. 4.2.6), перемешивают и слегка нагревают, чтобы растворить растворимые соли. Прибавляют около 50 см³ горячей воды и перемешивают. Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы. Обмывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4.2.8), применяя стеклянную палочку с резиновым наконечником, чтобы удалить из стакана все приставшие частицы кремниевой кислоты. Осадок промывают горячей соляной кислотой (п. 4.2.8) до полного удаления солей железа и в конце два или три раза промывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Осадок с фильтром помещают в платиновый тигель (п. 4.3.2), высушивают, озоляют фильтр и прокаливают при температуре 750—800 °С. Тигель охлаждают, прибавляют 2—3 г карбоната натрия (п. 4.2.2), перемешивают шпателем и прокаливают при температуре 900—1000 °С, чтобы было достигнуто полное сплавление.

Тигель охлаждают, а затем помещают в используемый ранее стакан. Накрывают стакан часовым стеклом. Прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п. 4.2.6), осторожно нагревают, чтобы растворить плав, обмывают тигель водой и извлекают из стакана.

Прибавляют 30 см³ хлорной кислоты (п 4 2 4), отодвигают частично крышку со стакана и нагревают, пока не появятся густые белые пары хлорной кислоты

Полностью закрывают стакан и продолжают нагревание до тех пор, пока пары в стакане станут светлыми Нагревание продолжают до тех пор, пока не испарится большая часть хлорной кислоты, но следует избегать выпаривания до сухого состояния

Стакан охлаждают и прибавляют 50 см³ соляной кислоты (п 4 2 6) Перемешивают и осторожно нагревают, чтобы растворить растворимые соли, затем смывают стенки стакана и разбавляют примерно до 100 см³ горячей водой

Раствор с осадком фильтруют через плотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной фильтробумажной массы Вымывают стакан горячей соляной кислотой (п. 4 2 8), пользуясь стеклянной палочкой с резиновым наконечником, чтобы удалить все приставшие частицы кремниевой кислоты Осадок промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (п 4 2 8), затем два или три раза горячей водой Сохраняют фильтр с осадком и продолжают анализ согласно п 4 4 4

4 4 4 *Обработка осадка*

Осадок (п 4 4 3) с фильтром помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют фильтр и прокаливают в муфельной печи (п 4 3 1) при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы.

Охлаждают в эксикаторе и взвешивают

Смачивают осадок несколькими каплями серной кислоты (п 4 2 3), прибавляют 3—5 см³ раствора фтористоводородной кислоты (п 4 2 9)

Осторожно нагревают, чтобы удалить кремниевую кислоту Наконец прокаливают тигель в течение 15 мин в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С

Охлаждают в эксикаторе и взвешивают Обработку серной и фтористоводородной кислоты повторяют до тех пор, пока не будет получена постоянная масса

4 5 Выражение результатов

4 5 1 *Расчет*

Массовую долю кремния (X_S) в процентах (m/m) вычисляют по формуле

$$X_{S_1} = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_1' - m_2')]}{m_0} \; 0{,}4674 \; 100 \; K = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_1' - m_2')]}{m_0} \; 46{,}74 \; K,$$

где m_0 — масса навески пробы, г,

m_1 — масса платинового тигля, содержащего двуокись кремния, г,

m_2 — масса платинового тигля, содержащего примеси после отгонки кремния, г

m_1' — масса платинового тигля, содержащего двуокись кремния в контрольном опыте, г,

m_2' — масса платинового тигля, содержащего примеси после отгонки кремния в контрольном опыте, г

K — коэффициент пересчета содержания кремния на его содержание в сухом материале.

4 5 2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений указаны в табл 8

Таблица 8

Массовая доля кремния, % (m/m)	Допускаемое расхождение, % (m/m)
От 0,05 до 1,0	0,08
» 1,0 » 2,0	0,10
» 2,0 » 4,0	0,15
» 4,0 » 8,0	0,20
» 8,0 » 15	0,25

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН** *Министерством металлургии СССР*

РАЗРАБОТЧИКИ

Н. И. Стенина (руководитель темы), **Г. В. Шибалко, Н. А. Забугорная**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3673
Приложение «Руды хромовые и концентраты. Определение кремния. Метод молекулярно-абсорбционной спектрометрии и гравиметрический методы» настоящего стандарта подготовлено на основе международного стандарта ИСО 5997—84

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 15848.12—70**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 3652—69	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2
ГОСТ 4199—76	2.2
ГОСТ 4217—77	2.2
ГОСТ 4202—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	3.2
ГОСТ 6563—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	3.2
ГОСТ 11125—84	3.2
ГОСТ 14261—77	2.2; 3.2
ГОСТ 14262—78	2.2; 3.2
ГОСТ 15848.0—90	1, приложение
ГОСТ 20490—75	2.2
ИСО 6153—84	Приложение
ИСО 6154—84	То же
ИСО 6629—81	»

gost.e-ecolog.ru