ГОСТ 14657.3—96
(ИСО 6994—86)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Метод определения оксида алюминия

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом 99 «Алюминий», Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (АО ВАМИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 6994—86 «Алюминиевые руды. Определение содержания алюминия. Титриметрический метод с ЭДТА»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 декабря 1997 г. № 415 межгосударственный стандарт ГОСТ 14657.3—96 (ИСО 6994—86) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 14657.3—78

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Метод определения оксида алюминия

Bauxite.
Method for determination of aluminium oxide content

Дата введения 1999—01—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт распространяется на боксит и устанавливает титриметрический метод определения оксида алюминия при массовой доле от 30 % до 60 %.

Метод основан на определении алюминия комплексонометрическим титрованием. Определение производится обратным титрованием избытка трилона Б азотнокислым цинком с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Титан и железо отделяют от алюминия в виде гидроксидов.

Титриметрический метод определения алюминия с этилен-диаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) в алюминиевых рудах при массовой доле оксида алюминия от 30 % до 60 % по ИСО 6994 приведен в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1381—73 Уротропин технический. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4463—76 Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 11069—74 Алюминий первичный. Марки

ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 14657.2—96 (ИСО 6607—85) Боксит. Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 14657.7—96 Боксит. Методы определения оксида кальция и оксида магния

3 Общие требования

Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 14657.0.

Издание официальное

4 Аппаратура, реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:1 и 1:3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Гексаметилентетрамин (уротропин) технический по ГОСТ 1381, растворы с массовой долей 0,5 и 25 %.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 20 %. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовом сосуде.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, насыщенный раствор.

Раствор буферный ацетатный (pH 5,5) : 250 г уксуснокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в воде, приливают 20 см^3 уксусной кислоты и доливают водой до метки.

Ксиленовый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %, свежеприготовленный.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069 в виде стружки. Стружку очищают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С 3—4 мин и охлаждают в эксикаторе.

Стандартный раствор алюминия 0,05 моль/дм^3: навеску алюминия с предварительно очищенной поверхностью массой 16,3491 г растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 в стакане вместимостью 400 см^3 при умеренном нагревании, наливая раствор кислоты порциями по 5 см^3. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Цинк по ГОСТ 3640.

Стандартный раствор азотнокислого цинка, 0,05 моль/дм^3 раствор: 3,2690 г цинка растворяют при нагревании в смеси 100 см^3 воды и 15 см^3 азотной кислоты. Раствор выпаривают до объема 5—10 см^3, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Для определения поправочного коэффициента раствора азотнокислого цинка (K_1) 25 см^3 стандартного раствора алюминия помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и доливают водой до объема 200 см^3. Приливают 50 см^3 раствора трилона Б и в присутствии 5—6 капель ксиленового оранжевого горячий раствор нейтрализуют аммиаком, приливая его по каплям до перехода окраски раствора в синий цвет. Затем подкисляют раствором соляной кислоты 1:1 до перехода окраски раствора в желтый цвет, добавляют 20 см^3 буферного раствора и после кипячения в течение 3 мин и охлаждения титруют избыток трилона Б раствором азотнокислого цинка до перехода окраски раствора из желтой в розовую. Далее вытеснение трилона Б фтористым натрием и второе титрование проводят, как указано в 5.1.3.

Поправочный коэффициент 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка K_1 вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем стандартного раствора алюминия, см^3;

V — объем 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, израсходованный на второе титрование, см^3.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,05 моль/дм^3 раствор: 18,61 г трилона Б растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Для определения поправочного коэффициента 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б по стандартному раствору азотнокислого цинка отбирают из бюретки 20 см^3 раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и разбавляют водой до 200 см^3. Прибавляют 5—6 капель ксиленового оранжевого и по каплям аммиак до синей окраски, которую устраняют добавлением по каплям раствора соляной кислоты 1:1. Затем в колбу приливают 20 см^3 ацетатного буферного раствора и титруют раствором азотнокислого цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую.

Поправочный коэффициент 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б K_2 вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, см^3;

V — объем раствора трилона Б, см^3.

Допускается готовить раствор трилона Б из фиксанала.

5 Проведение анализа

5.1 При массовой доле оксида кальция менее 5 %

5.1.1 После определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2 от раствора отбирают аликвотную часть 100 см^3 в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 5—6 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. К аликвотной части раствора, полученного после определения диоксида кремния гравиметрическим методом, приливают 50 см^3 раствора трилона Б, а к аликвотной части раствора, полученного при определении диоксида кремния фотометрическим методом, приливают 25 см^3 раствора трилона Б. Раствор кипятят 1—3 мин, осторожно приливают 50 см^3 раствора гидроксида натрия, нагревают раствор, не доводя до кипения, до коагуляции осадка гидроксидов железа и титана. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

5.1.2 Раствор фильтруют через сухой неплотный фильтр в сухой стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 100—200 см^3 щелочного раствора в коническую колбу вместимостью 500 см^3, нагревают, добавляют 3—4 капли раствора ксиленового оранжевого и нейтрализуют раствор раствором соляной кислоты 1:1, прибавляя ее по каплям до перехода окраски раствора в желтый цвет. После нейтрализации к раствору прибавляют 20 см^3 ацетатного буферного раствора, кипятят 2—3 мин, охлаждают, прибавляют еще 3—4 капли раствора ксиленового оранжевого и избыток трилона Б оттитровывают раствором азотнокислого цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую (первое титрование).

5.1.3 Окончание определения можно проводить также следующим образом: к оттитрованному по 5.1 раствору приливают 30 см^3 раствора фтористого натрия, снова кипятят 3 мин и охлаждают. Оттитровывают освобожденный фтористым натрием трилон Б 0,05 моль/дм^3 раствором азотнокислого цинка в присутствии нескольких капель ксиленового оранжевого до перехода окраски из желтой в розовую (второе титрование).

5.2 При массовой доле оксида кальция более 5 %

5.2.1 От раствора, полученного после определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2, отбирают аликвотную часть 100 см^3 в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют 5—6 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроксидов. Осадок растворяют раствором соляной кислоты 1:1, прибавляемой по каплям. К раствору прибавляют 0,5 г хлористого аммония, 25 см^3 25 % раствора уротропина, нагревают 20 мин для коагуляции осадка и фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу вместимостью 500 см^3. Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором уротропина с массовой долей 0,5 %, смывая этим раствором стенки стакана. Фильтрат, полученный после отделения полуторных оксидов, можно использовать для определения оксида кальция и оксида магния (при массовой доле этих элементов, превышающей 1 %), поступая, как указано в ГОСТ 14657.7.

5.2.2 Осадок смывают с фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 20 см^3 горячего раствора соляной кислоты 1:3 и 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат в тот же стакан. Содержимое стакана нагревают до растворения осадка, после чего переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, содержащую 50 см^3 раствора гидроксида натрия, нагретого до 80 °С. Стакан ополаскивают 3—4 раза горячей водой. Колбу с осадком помещают на баню и выдерживают 10 мин для коагуляции осадка. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Затем раствор фильтруют через сухой неплотный фильтр в сухой стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 100—200 см^3 фильтрата в коническую колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 30—50 см^3 раствора трилона Б (в зависимости от отбираемой аликвотной части раствора), нагревают до кипения, добавляют 3—4 капли раствора ксиленолового оранжевого и далее анализ ведут, как указано в 5.1.2—5.1.3.

6 Обработка результатов

6.1 Массовую долю оксида алюминия X_1, %, определяемую по 5.1.2, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V \cdot K_2 \cdot K_3 - V_1) \cdot 0{,}00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где V — объем добавляемого 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б, см^3;

K_3 — коэффициент, учитывающий количество трилона Б, содержащееся в титруемой аликвотной части раствора;

K_2 — поправочный коэффициент раствора трилона Б;

V_1 — объем 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, израсходованного на первое титрование;

0,00255 — массовая концентрация (титр) 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, выраженная в граммах оксида алюминия, г/см^3;

V_2 — общий объем раствора, см^3;

V_3 — объем мерной колбы, в которой производят отделение железа и титана, см^3;

V_4 — объем аликвотной части раствора, отбираемого для отделения железа и титана, см^3;

V_5 — объем аликвотной части раствора, отбираемого для определения алюминия, см^3;

m — масса навески боксита, г.

6.2 Массовую долю оксида алюминия X_2, %, определяемую по 5.1.2, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot K_1 \cdot 0{,}00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где V — объем 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, израсходованного на второе титрование по 5.1.2, см^3;

K_1 — поправочный коэффициент 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка;

0,00255 — массовая концентрация (титр) 0,05 моль/дм^3 раствора азотнокислого цинка, выраженная в граммах оксида алюминия, г/см^3;

остальные обозначения — по 6.1.

6.3 Массовую долю оксида алюминия X_3, %, определяемую по 5.2 с окончанием по 5.1.2, вычисляют по формуле 6.2, а с окончанием по 5.1.2 — вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V \cdot K_2 \cdot V_1) \cdot 0{,}00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где обозначения по 6.1.

6.4 Результаты анализа рассчитывают до второго и округляют до первого десятичного знака.

6.5 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать 0,5 % абс., а результатов анализа — 0,8 % абс.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Титриметрический метод определения алюминия с ЭДТА (ИСО 6994—86)

А.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА определения алюминия в алюминиевых рудах.

Метод распространяется на руды с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) от 30 % до 60 %.

А.2 Ссылка

ИСО 8557—85 Алюминиевые руды. Определение гигроскопической влаги в лабораторных пробах. Гравиметрический метод

А.3 Сущность метода

Разложение навески одним из следующих способов:

а) обработкой смесью соляной, серной и азотной кислот

Примечание — Метод рекомендуется для руд, содержащих гиббсит и (или) бемит, а также, если нерастворившийся остаток после удаления диоксида кремния составляет не более 1 % от массы навески;

б) спеканием с пероксидом натрия с последующим кратковременным сплавлением и растворением плава серной кислотой

Примечание — Метод рекомендуется для руд, содержащих диаспор, а также, если остаток после удаления диоксида кремния составляет более 1 % от массы навески;

в) сплавлением со смесью карбоната натрия и тетрабората натрия с последующим растворением плава серной кислотой.

Примечание — Метод подходит для всех типов руд.

Удаление диоксида кремния для получения отфильтрованного раствора, содержащего алюминий и другие элементы. Измерение аликвотной части раствора и осаждение алюминия и других элементов, кроме хрома, марганца и ванадия, с помощью бензоата аммония в кислом растворе. Фильтрация и растворение осадка бензоата в кислоте с последующим осаждением элементов, кроме алюминия, гидроксидом натрия.

Фильтрация осадка с последующим кислотным разложением, повторное осаждение гидроксидом натрия и фильтрация осажденного при этом алюминия. Добавление в избытке ЭДТА к объединенному фильтрату и определение содержания алюминия обратным титрованием избытка ЭДТА раствором сульфата цинка с использованием индикатора ксиленолового оранжевого.

А.4 Реактивы

Для анализа применяют только реактивы квалификации ч.д.а., дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

А.4.1 Пероксид натрия (Na_2O_2) порошкообразный.

Примечание — Пероксид натрия хранят в сухом месте. Не допускается использовать реактив со следами агломерации.

А.4.2 Смесь карбоната натрия и тетрабората натрия. Тщательно смешивают безводный карбонат натрия (Na_2CO_3) и безводный тетраборат натрия ($Na_2B_4O_7$) в отношении 3:1 (по массе).

А.4.3 Ацетат аммония, раствор 250 г/дм^3. 250 г ацетата аммония растворяют в 900 см^3 воды и устанавливают pH= 6, добавляя ледяную уксусную кислоту (ρ =1,050 г/см^3). Доводят раствор до объема 1 дм^3.

А.4.4 Бензоат аммония, раствор 100 г/дм^3

Примечание — Для получения после нагрева прозрачного раствора может возникнуть необходимость добавить 5 см^3 раствора аммиака (А.4.6). Для удаления возможного осадка при необходимости отфильтровывают.

А.4.5 Гексаметилентетрамин (гексамин), раствор 250 г/дм^3:
25 г гексаметилентетрамина растворяют в 70 см^3 воды и доводят до объема 100 см^3.

А.4.6 Раствор аммиака (ρ = 0,9 г/см^3), разбавленный 1:1.

А.4.7 Ледяная уксусная кислота (ρ = 1,050 г/см^3).

А.4.8 Соляная кислота (ρ= 1,17 г/см^3), разбавленная 2:3.

А.4.9 Натрия гидроксид, раствор 160 г/дм^3.

Примечание — Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

А.4.10 Серная кислота (ρ = 1,84 г/см^3), разбавленная 1:1.

А.4.11 Серная кислота (ρ = 1,84 г/см^3), разбавленная 1:3.

А.4.12 Серная кислота (ρ =1,84 г/см^3), разбавленная 1:9.

А.4.13 Фтористоводородная кислота, 40 %-ный раствор, (ρ =1,13 г/см^3).

А.4.14 Натрия сульфат ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), раствор 100 г/дм^3.

А.4.15 Калия перманганат, раствор 1 г/дм^3.

А.4.16 Смесь кислот.

В стакан вместимостью 1 дм^3 вливают 225 см^3 воды, осторожно перемешивая, добавляют 175 см^3 серной кислоты (ρ =1,84 г/см^3). Охлаждают до температуры окружающей среды и добавляют 150 см^3 соляной кислоты (ρ =1,17 г/см^3) и 50 см^3 азотной кислоты (ρ =1,42 г/см^3).

Раствор готовят для каждой серии определений, неиспользованный раствор выливают.

А.4.17 Стандартный раствор алюминия.

1,00 г металлического алюминия (чистотой не менее 99,9 %), взвешенного с точностью до 0,0001 г, растворяют в 60 см^3 раствора соляной кислоты (А.4.8), при необходимости нагревают. Охлаждают и доливают до объема 1 дм^3 в мерной колбе.

Эквивалентную концентрацию стандартного раствора оксида алюминия a, г/дм^3, рассчитывают по формуле

$$a = m_1 \cdot 1{,}8895 \cdot \frac{P}{100},$$

где m_1 — масса металлического алюминия,г;

P — чистота используемого алюминия,%.

А.4.18 Стандартный объемный раствор дигидрата соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), приблизительно 0,05 моль/дм^3 (18,6 г/дм^3).

А.4.19 Стандартный раствор сульфата цинка ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) 0,05 моль/дм^3: 14,5 г сульфата цинка растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки и перемешивают.

А.4.19.1 Методика стандартизации.

А.4.19.1.1 Титрование раствора ЭДТА стандартным раствором сульфата цинка.

Пипеткой отбирают 50 см^3 раствора ЭДТА (А.4.18) в стакан вместимостью 500 см^3, добавляют 250 см^3 воды. Добавляют 0,3 см^3 индикатора метил-оранж (А.4.20) и, при необходимости, раствор аммиака (А.4.6) по каплям до изменения окраски раствора на желтую. Добавляют 20 см^3 раствора ацетата аммония (А.4.3) и устанавливают pH (5,7±0,1), используя раствор аммиака (А.4.6) или ледяную уксусную кислоту (А.4.7). Добавляют 0,5 см^3 индикатора ксиленолового оранжевого (А.4.21) и титруют до изменения окраски раствором сульфата цинка (А.4.19). Записывают объем (V_1).

А.4.19.1.2 Определение коэффициента эквивалентности раствора сульфата цинка.

Отбирают пипеткой 50 см^3 (V_3) стандартного раствора алюминия (А.4.17) в стакан вместимостью 500 см^3 и добавляют 200 см^3 воды.

Добавляют с помощью пипетки 50 см^3 раствора ЭДТА (А.4.18) и 0,3 см^3 индикатора метил-оранж (А.4.20). Добавляют по каплям раствор аммиака (А.4.6) до изменения окраски раствора.

Добавляют 20 см^3 раствора ацетата аммония (А.4.3) и вещество, способствующее кипению. Кипятят 10 мин и охлаждают. Устанавливают pH (5,7±0,1), как указано в А.4.19.1.1. Добавляют 0,5 см^3 индикатора ксиленолового оранжевого (А.4.21) и титруют до конечной точки раствором сульфата цинка (А.4.19). Записывают объем (V_2).

Коэффициент эквивалентности 1 см^3 раствора сульфата цинка A вычисляют по формуле

$$A = \frac{V_3 \cdot a}{V_1 - V_2},$$

где a — масса оксида алюминия в 1 дм^3 стандартного раствора (А.4.17),г.

А.4.20 Индикатор метиловый оранжевый, раствор 0,1 г/дм^3.

А.4.21 Индикатор ксиленоловый оранжевый.

Раствор 1 г/дм^3 готовят каждый месяц и хранят в сосуде из темного стекла.

А.5 Аппаратура

Стандартное лабораторное оборудование и указанное в А.5.1—А.5.6.

А.5.1 Чашечки из инертного материала и достаточного размера для помещения в них необходимого количества пробы слоем плотностью 5 мг/мм^2.

А.5.2 Сушильный шкаф, обеспечивающий температуру нагрева (105 ± 5) °С.

Примечание — Шкаф должен быть проверен помещением в него обычного количества сушильных чашечек и измерением температуры около каждой чашечки для того, чтобы убедиться, что необходимая температура поддерживается по всему шкафу, а не только рядом с датчиком.

А.5.3 Тигли платиново-золотые (95/5) вместимостью приблизительно 25 см^3 для разложения сплавлением по А.7.6.1.3.

А.5.4 Тигли циркониевые вместимостью 40 см^3 для разложения спеканием по А.7.6.1.2.

А.5.5 Тигли платиновые.

А.5.6 Фильтровальная бумага.

А.5.6.1 Фильтровальная бумага средней плотности.

Примечание — Пригодна фильтровальная бумага «Ватман» марки 540.

А.5.6.2 Быстрофильтрующая твердая и беззольная бумага.

Примечание — Пригодна бумага фильтровальная «Ватман» марки 541.

А.6 Отбор и подготовка проб

А.6.1 Отбор проб

Лабораторную пробу отбирают, измельчают и перемешивают на сите с размером ячеек 150 мкм согласно методикам, описанным в действующих стандартах.

А.6.2 Подготовка пробы

Отбирают приблизительно 10 г лабораторной пробы и помещают в чашечку (А.5.1). Равномерно распределяют пробу до получения слоя плотностью около 5 мг/мм^2. Оставляют пробу не менее чем на 2 ч для уравновешивания с лабораторной средой.

А.7 Проведение анализа

А.7.1 Количество определений

Анализ проводят на двух параллельных независимых пробах руды.

Примечание — «Независимо» означает проведение анализа разными лаборантами или, в случае невозможности замены лаборантов, с перерывом между определениями.

А.7.2 Навеска

Приблизительно 1,0 г пробы, выдержанной на воздухе, взвешивают с точностью до 0,0001 г и записывают массу (m).

Примечание — Для руд с массовой долей оксида алюминия более 55 % масса навески должна составлять 0,9 г.

А.7.3 Определение содержания гигроскопической влаги

Одновременно со взвешиванием навески подготавливают две навески для определения содержания гигроскопической влаги по методике, установленной в стандарте ИСО 8557.

А.7.4 Холостой опыт

Параллельно с разложением навески приготавливают раствор холостого опыта согласно методике разложения, но без навески. Если анализируют одновременно несколько образцов, то проводят один холостой опыт при условии, что опыт проводится по той же методике и с реактивами из тех же сосудов.

А.7.5 Контрольный опыт

Одновременно с анализом пробы проводят анализ стандартного образца с известной массовой долей в тех же условиях.

Примечание — Стандартный образец должен быть того же типа руды, что и анализируемая проба. Если свойства анализируемой пробы отличаются от стандартного образца, то он не может служить для контроля.

А.7.6 Подготовка анализируемого раствора

А.7.6.1 *Разложение навески*

Если для разложения навески используют кислотное разложение, то поступают, как описано в А.7.6.1.1. Если используют щелочное спекание, то поступают, как описано в А.7.6.1.2. Если используют сплавление, то поступают, как описано в А.7.6.1.3.

А.7.6.1.1 *Кислотное разложение*

Навеску (А.7.2) помещают в стакан вместимостью 400 см^3. Смачивают водой и добавляют 60 см^3 смеси кислот (А.4.16). Закрывают стакан и нагревают при температуре 80 °С до разложения навески (примечание 1).

После прекращения выделения бурых паров тщательно ополаскивают крышку и стенки стакана. Выпаривают открытый раствор до появления густых паров серной кислоты. Закрывают крышкой и интенсивно нагревают в течение 60 мин на плитке при температуре (210 ± 10) °С (примечание 2).

Примечания

1 В пробах с высоким содержанием железа (Fe_2O_3 более 15 %) начальный нагрев должен осуществляться значительно дольше.

2 Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 20 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту (ρ =1,84 г/см^3).

А.7.6.1.2 *Разложение щелочным спеканием*

Навеску (А.7.2) помещают в сухой циркониевый тигель (А.5.4), добавляют 10 г пероксида натрия (А.4.1) и сразу перемешивают сухим металлическим шпателем. Помещают в муфельную печь, обеспечивающую температуру нагрева 480—500 °С, на 45 мин. Вынимают тигель с содержимым из печи и нагревают на горелке до расплавления (около 30 с). Продолжают нагревание плава при перемешивании круговыми движениями так, чтобы общее время нагрева составило 2 мин.

Дают тиглю остыть до температуры окружающей среды (для ускорения этого процесса можно использо-

вать металлическую плиту). Если нужно, очищают основание тигля, протерев его сухой фильтровальной бумагой. Помещают тигель на бок в стакан вместимостью 400 см^3. Закрывают и осторожно добавляют в стакан 140 см^3 серной кислоты (А.4.12). Добавляют 20 см^3 серной кислоты (А.4.10) и растворяют содержимое тигля. Вынимают тигель из раствора, когда его содержимое полностью выщелачивается, и хорошо обмывают его, присоединяя промывные воды к основному раствору.

Тщательно обмывают крышку и стенки стакана. Выпаривают открытый раствор до появления густых паров серной кислоты. Закрывают стакан и интенсивно нагревают на плитке 60 мин при температуре (210 ± 10) °С.

Примечание — Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 10 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту (ρ =1,84 г/см^3).

А.7.6.1.3 *Разложение сплавлением*

Навеску (А.7.2) помещают в сухой платиново-золотой тигель (А.5.3) (примечание 1), добавляют 2 г смеси карбоната натрия и тетрабората натрия (А.4.2) и тщательно перемешивают сухим металлическим шпателем. Закрывают платиновой крышкой и помещают в печь, обеспечивающую температуру нагрева 480—500 °С, на 5 мин, затем в печь, обеспечивающую температуру нагрева 1000 °С, на 15 мин.

Дают тиглю остыть и помещают его на бок в стакан вместимостью 400 см^3. Добавляют 70 см^3 серной кислоты (А.4.11), закрывают и выщелачивают содержимое тигля. Тигель вынимают из раствора, когда его содержимое полностью растворится, и обмывают, присоединяя промывные воды к основному раствору.

Тщательно обмывают крышку и стенки стакана, выпаривают раствор в открытом стакане до появления густых паров серной кислоты. Полностью закрывают крышку и интенсивно нагревают на плитке 60 мин при температуре (210±10) °С (примечание 2).

Примечания

1 Можно использовать платиновый тигель, но необходимо следить, чтобы расплав не вытекал за края тигля. Предпочтительно использовать платиновый тигель большего размера (например вместимостью 30 см^3).

2 Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 10 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту (ρ =1,84 г/см^3).

А.7.6.2 *Растворение и фильтрование*

Охлаждают раствор, полученный по А.7.6.1.1, А.7.6.1.2 или А.7.6.1.3, до температуры окружающей среды, затем осторожно добавляют 130 см^3 воды и нагревают при температуре 80—90 °С 40 мин, перемешивая содержимое до полного растворения солей. Добавляют небольшое количество массы из беззольной бумаги, не прекращая перемешивания, и отфильтровывают горячим через фильтровальную бумагу средней плотности (А.5.6.1), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Ополаскивают стакан водой, очищают стенки стакана, используя стеклянную палочку с резиновым наконечником, и переносят осадок на фильтр. Промывают фильтр и осадок пять раз порциями горячей воды по 5—10 см^3. Сохраняют фильтрат и промывную воду. Сохраняют фильтр и осадок и продолжают анализ согласно А.7.6.3.

А.7.6.3 *Обработка осадка*

Помещают фильтр и осадок, полученные по А.7.6.2, в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель. Высушивают, медленно прокаливают и озоляют фильтровальную бумагу, увеличивая температуру муфельной печи до 600—700 °С в течение 30 мин.

Дают тиглю остыть и смачивают остаток несколькими каплями воды. Добавляют 5 капель раствора серной кислоты (А.4.10) и 8 см^3 фтористоводородной кислоты (А.4.13). Осторожно выпаривают в вытяжном шкафу досуха, чтобы удалить диоксид кремния и серную кислоту. Слегка нагревают на низком пламени, затем нагревают до красного каления, дают тиглю остыть и взвешивают. Определяют массу остатка, чтобы проверить выполнение требований разд. 3.

Добавляют (0,7 ± 0,1) г смеси (А.4.2). Плавят при температуре свыше 1000 °С 4—5 мин в муфельной печи, быстро взбалтывают плав, затем опять ставят в печь на 1—2 мин.

Примечание — Для полного разложения используют преимущественно газовую горелку.

Дают тиглю остыть, добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты (А.4.12), закрывают и нагревают до растворения плава. Добавляют раствор к сохраненному фильтрату (А.7.7.2) и промывают тигель водой. Охлаждают до температуры окружающей среды, разбавляют до метки водой и перемешивают. Это анализируемый раствор.

А.7.7 Определение содержания алюминия

Пипеткой отбирают 50 см^3 анализируемого раствора и помещают в стакан вместимостью 500 см^3. Доливают до объема 120 см^3. Нагревают раствор до 90 °С и добавляют по каплям раствор перманганата калия (А.4.15) до получения пурпурной окраски не менее 10 с. Продолжают нагревать при температуре 90 °С 5 мин.

Охлаждают до температуры окружающей среды. С помощью pH-метра устанавливают pH (2,4±0,1), добавляя раствор аммиака (А.4.6) и перемешивая раствор. Медленно добавляют 15 см^3 раствора бензоата аммония (А.4.4) и 4 см^3 раствора гексамина (А.4.3), нагревают при температуре 90 °С 30 мин, помешивая каждые 10 мин. Не допускают кипения, чтобы избежать образования пены. Охлаждают до температуры приблизительно 60 °С, отфильтровывают через быстро фильтрующую и беззольную бумагу (А.5.6.2) диаметром 11 см, фильтрат выкидывают.

Примечание — Следует не допускать высыхания осадка на стенках и горловине химического стакана, немедленно промывая остатки, которые не были перенесены на фильтр. Очищают стенки с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником и оставляют остаток в химическом стакане. Промывка остатка на фильтре не требуется.

Добавляют 3 см^3 раствора соляной кислоты (А.4.8) в исходный химический стакан и нагревают кислоту до растворения осадка, находящегося на стенках. С помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником удаляют со стенок и горловины стакана весь остаток алюминия, чтобы растворить его. Ополаскивают стакан и удаляют палочку. Смывают осадок на воронке водой в исходный стакан с водой так, чтобы фильтр остался в воронке, и помещают стакан под воронкой. Пипеткой вместимостью 2 см^3 тщательно промывают фильтр и воронку, используя не более 12 см^3 раствора теплой соляной кислоты (А.4.8), а затем горячую воду.

Выбрасывают фильтр и нагревают раствор при температуре 60 °С до растворения осадка. Помешивая, добавляют 25 см^3 раствора гидроксида натрия (А.4.9) и продолжают нагрев при температуре 50—60 °С 10 мин, время от времени перемешивая. Фильтруют в химический стакан вместимостью 500 см^3, содержащий 6 см^3 раствора серной кислоты (А.4.10) через быстро фильтрующую твердую беззольную бумагу (А.5.6.2) диаметром 11 см. В фильтрат помещают мешалку и время от времени перемешивают кислоту и фильтрат. Промывают осадок в воронке раствором сульфата натрия (А.4.14), используя стеклянную палочку с резиновым наконечником для очистки стенок стакана, и промывают осадок и фильтр три раза промывным раствором сульфата натрия. Сохраняют фильтрат, содержащий алюминий. Он является запасным фильтратом.

В исходный стакан добавляют 3 см^3 раствора соляной кислоты (А.4.8), накрывают стакан и нагревают кислоту для растворения остатков осадков на стенках. Смывают осадок из воронки в исходный стакан водой, стакан помещают под воронку с фильтром. Растворяют осадок на фильтре, тщательно промывая его 12 см^3 горячего раствора соляной кислоты (А.4.8), а затем горячей водой. Выбрасывают фильтр и нагревают раствор до растворения осадка. Нагревают до температуры 50—60 °С, добавляют, перемешивая, 25 см^3 раствора гидроксида натрия (А.4.9) и продолжают нагревать при температуре 50—60 °С 10 мин.

Отфильтровывают в стакан с запасным фильтратом через быстрофильтрующую твердую фильтровальную бумагу (А.5.6.2) диаметром 11 см. Осадок переносят на фильтр и несколько раз промывают раствором сульфата натрия (А.4.14).

Нагревают объединенный фильтрат до температуры 60—70 °С и добавляют пипеткой 50 см^3 раствора ЭДТА (А.4.1). Добавляют 0,3 см^3 индикатора метилового оранжевого (А.4.20) и нейтрализуют раствором аммиака (А.4.6) до образования оранжевой окраски. Добавляют 20 см^3 раствора ацетата аммония (А.4.3), кипятят 10 мин и охлаждают. Устанавливают pH (5,7±0,1) раствором аммиака (А.4.6) или ледяной уксусной кислотой (А.4.7). Добавляют 0,5 см^3 раствора индикатора ксиленолового-оранжевого (А.4.21) и титруют раствором сульфата цинка (А.4.19). Записывают объемы V и V_B анализируемого раствора и раствора холостого опыта соответственно.

А.8 Обработка результатов

А.8.1 Расчет содержания алюминия

Массовую долю оксида алюминия Al_2O_3, %, вычисляют по формуле

$$Al_2O_3 = \frac{250 \cdot A \cdot (V_B - V)}{10 \cdot V_p \cdot m} \cdot K,$$

где A — коэффициент эквивалентности раствора сульфата цинка, полученный по А.4.19.1.2;

V_B — объем раствора сульфата цинка (А.4.19) для титрования раствора холостого опыта, см^3;

V — объем раствора сульфата цинка (А.4.19) для титрования анализируемого раствора, см^3;

V_p — объем аликвотной части, отобранной по А.7.7, см^3;

m — масса навески, г;

K — переводной коэффициент, рассчитанный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - H},$$

где H — содержание гигроскопической влаги, определенное по ИСО 8557, %.

А.8.2 Обработка результатов

А.8.2.1 *Точность*

Запланированное испытание было проведено 10 странами с общим количеством лабораторий — 16. На каждой из 4 проб было проведено два определения. Были подсчитаны повторяемость, воспроизводимость, а также показатель воспроизводимости. Результаты представлены в таблице.

А.8.2.2 *Критерии оценки правильности результатов анализа*

Результат анализа пробы принимают, если результат анализа стандартного образца отличается от паспортного значения этого образца на величину, не превышающую индекс воспроизводимости S_B (межлабораторное отклонение) (см. таблицу), а расхождение между двумя результатами параллельных определений для анализируемой пробы не превышает 2,77 S_W (см. таблицу), где S_W — внутрилабораторное отклонение.

Таблица — Точность определения алюминия

Проба	Тип руды	Средняя массовая доля оксида алюминия, %	Составляющие стандартного отклонения		Индекс воспроизводимости $2S$
			S_W	S_B	
МТ/12/5	Гиббсит (19,5 % Fe_2O_3)	46,62	0,131	0,212	0,50
МТ/12/12	Диаспор (21,7 % Fe_2O_3 4 % SiO_2)	52,48	0,137	0,306	0,67
МТ/12/4	Смесь бемит/гиббсит	53,39	0,120	0,126	0,35
696*	Гиббсит	54,48	0,051	0,149	0,31

* Паспортная величина 54,5 %.

Если результат анализа стандартного образца находится за пределами индекса воспроизводимости, необходимо провести одновременно анализ одной анализируемой пробы, одного стандартного образца и одного холостого опыта. Результат анализа стандартного образца должен быть рассмотрен для принятия результата анализа анализируемой пробы, как указано выше.

Если результат анализа стандартного образца находится за пределами индекса воспроизводимости, проводят анализ другого стандартного образца того же типа руды, пока не будут получены два приемлемых результата.

Если расхождения результатов анализа пробы превышают 2,77 S_W, необходимо провести дополнительный анализ одной анализируемой пробы, одного холостого опыта и одного стандартного образца руды того же типа. Принятие полученного дополнительного результата анализа анализируемой пробы должно зависеть в каждом случае от принятия результата анализа стандартного образца.

А.8.2.3 *Расчет окончательного результата*

За результат принимают среднеарифметическое значение принятых результатов анализа, рассчитанных с точностью до четвертого десятичного знака и округленных до второго десятичного знака следующим образом:

1) если цифра третьего десятичного знака меньше 5, ее отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения;

2) если цифра третьего десятичного знака 5, а четвертый десятичный знак любая цифра, кроме нуля, или если цифра третьего десятичного знака больше 5, цифру второго десятичного знака увеличивают на единицу;

3) если цифра третьего десятичного знака равна 5, а четвертый десятичный знак 0, цифру 5 отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения, если она 0, 2, 4, 6 или 8, и увеличивают на единицу, если она 1, 3, 5, 7 или 9.

А.9 Протокол испытаний

Протокол должен заключать следующие данные:

1) данные, необходимые для характеристики пробы;

2) ссылку на настоящий стандарт;

3) результаты анализа;

4) порядковый номер результатов;

5) любые данные, полученные в процессе анализа, и другие операции, не предусмотренные данным стандартом, которые могут оказать влияние на полученные результаты.

МКС 73.060 А39 ОКСТУ 1711

Ключевые слова: боксит, испытание, оксид алюминия

gost.e-ecolog.ru