УДК 622.349.21 : 546.284—31.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

БОКСИТ

Методы определения диоксида кремния

Bauxite. Methods for the determination of silica

ГОСТ 14657.2—78

(СТ СЭВ 1242—88, ИСО 6607—85)

ОКСТУ 1711

Срок действия с 01.07.79 до 01.01.94

Настоящий стандарт распространяется на боксит и устанавливает комбинированный гравиметрический, фотометрический и дифференциальный фотоколориметрический методы определения диоксида кремния в боксите при массовой доле от 1 до 25%, а также методы определения общего кремния по международному стандарту ИСО 6607—85 (см. приложение).

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 14657.0—78.

2. КОМБИНИРОВАННЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на выделении кремниевой кислоты из солянокислого раствора после разложения боксита и определения диоксида кремния по разнице в массе до и после обработки фтористоводородной кислотой.

Бокситы гидрагиллитового минералогического состава разлагают смесью кислот. Остальные бокситы — спеканием с углекислым натрием или сплавлением со смесью углекислого и тетраборнокислого натрия или пероксидом натрия.

В фильтрате проводят определение остаточного диоксида кремния фотометрическим методом, основанным на образовании комплексного соединения кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

gost.e-ecolog.ru

Влияние желатины устраняют окислением пероксидом водорода в присутствии железа. Деполимеризацию кремниевой кислоты проводят нагреванием раствора с избытком гидроксида натрия.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы лабораторные 2-го и 4-го классов точности по ГОСТ 24104—88.

Электропечь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагревания 1100°С.

Эксикатор по ГОСТ 25336—82, заполненный осушителем.

Тигли платиновые вместимостью 32 см^3.

Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента».

Тигли циркониевые вместимостью 40 см^3.

Стаканы пластмассовые вместимостью 150 см^3.

Баня водная.

Фотоэлектрокалориметр типов ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-26, СФ-16 или аналогичные.

РН-метр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:49.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:20, 1:39 и растворы молярной концентрации эквивалентны 0,14 моль/дм^3 и 8 моль/дм^3.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—78.

Смесь кислот; готовят следующим образом: 250 см^3 серной кислоты осторожно вливают в 1000 см^3 и после охлаждения приливают 625 см^3 соляной кислоты.

Натрий пиросернокислый.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76 (обезвоженный при 400°С).

Смесь для сплавления № 1; готовят следующим образом: смешивают натрий углекислый и натрий тетраборнокислый в соотношении 6:1 (по массе).

Смесь для сплавления № 2; готовят следующим образом: смешивают натрий углекислый и натрий тетраборнокислый в соотношении 3:1 (по массе).

Желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, свежеприготовленный раствор с массовой долей 2%; готовят следующим образом: 1 или 2 г желатина помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 со 100 см^3 нагретой до 70°С воды и растворяют желатин при нагревании, не доводя раствор до кипения.

Натрия пероксид. Хранят в сухом месте. Применять реактив со следами агломерации не допускается.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор 160 г/дм^3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор, разбавленный в отношении 3:97.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор с массовой долей 2%.

Фенолфталеин, раствор с массовой долей 0,05%.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой долей 5%. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей 1%.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428—73.

Стандартные растворы диоксида кремния:

Раствор А; готовят следующим образом: 0,4000 г тонко растертого и предварительно прокаленного в течение 1 ч при 1000°С диоксида кремния сплавляют в платиновом тигле с 5 г безводного углекислого натрия при 900°С в течение 10—15 мин до получения прозрачного плава.

Плав растворяют в воде при нагревании в платиновой, серебряной или никелевой чашке. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

1 см^3 раствора А содержит 0,4 мг диоксида кремния.

Раствор Б; готовят перед применением следующим образом: 10 см^3 раствора А разбавляют водой до метки в колбе вместимостью 1000 см^3 и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,004 мг диоксида кремния.

Раствор-фон; готовят аналогично приготовлению раствора А, но без диоксида кремния и разбавленного в 100 раз.

(Измененная редакция, Изм. № 4).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. *Разложение пробы спеканием или сплавлением*

Навеску боксита массой 1 г помещают в платиновый тигель, тщательно смешивают с 3 г смеси для сплавления № 1 и сплавляют в муфельной печи при 950°С в течение 20 мин.

При разложении пробы спеканием 1 г боксита спекают с 1 г углекислого натрия при 1100°С в течение 20 мин.

При разложении пробы спеканием с пероксидом натрия 1 г боксита помещают в сухой циркониевый тигель, добавляют 10 г пероксида натрия, тщательно перемешивают с помощью сухого металлического шпателя.

Помещают тигель в муфельную печь, выдерживают 45 мин при температуре 480—500°С. Извлекают тигель из печи, нагревают на горелке до расплавления спека (около 30 с). Продолжают наг-

рев плава в течение 2 мин с перемешиванием круговыми движениями.

После охлаждения тщательно обмывают водой наружные стенки тигля с плавом, помещают его в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30—35 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного разложения плава. Затем тигель вынимают из стакана, обмывают его водой и содержимое стакана выпаривают на песочной бане до влажных солей (нельзя выпаривать досуха).

При получении спека его высыпают в стакан вместимостью 250 см³; приливают 30—35 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Остаток спека в тигле растворяют той же кислотой при нагревании, переносят раствор из тигля в стакан и далее производят растворение и выпаривание, как указано выше.

После разложения пробы с пероксидом натрия тщательно обмывают водой наружные стенки тигля с плавом, помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ воды, добавляют 80—85 см³ концентрированной соляной кислоты и производят растворение и выпаривание, как указано выше.

Стакан снимают с бани, приливают 20 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают, затем добавляют 5 см³ раствора желатина с массовой долей 2%, снова перемешивают и выдерживают раствор в течение 5 мин. Затем добавляют 70—80 см³ горячей воды, перемешивают, нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения солей и через 2—3 мин фильтруют раствор через фильтр «белая лента». Стенки стакана обмывают водой и промывают осадок на фильтре 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:49, и 6—7 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 500 см³.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют при температуре 400—500°С и прокаливают при 1000°С в течение 40 мин, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до получения постоянной массы.

Осадок диоксида кремния в тигле смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 2—3 капли концентрированной серной кислоты, 5—6 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают на песочной бане досуха.

Остаток прокаливают при температуре не ниже 950°С в течение 10 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Остаток после определения диоксида кремния сплавляют с 1 г пиросернокислого калия при 800°С до получения прозрачного плава или с 1 г смеси для сплавления № 2 при 1000°С в течение 5—10 мин. Плав после охлаждения растворяют в горячей воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. Раствор присоединяют к фильтрату и промывным водам, полученным пос-

ле отделения кремниевой кислоты, доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 500 см³ до метки водой, перемешивают и сохраняют для определения массовой доли оксида алюминия, оксида железа, оксида кальция, оксида магния, диоксида титана, пятиоксида фосфора и оксида галлия.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3, 4).

2.2.2. *Разложение пробы смесью кислот*

Навеску боксита массой 1 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 60 см³ смеси кислот, 10 см³ азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и выпаривают содержимое стакана до выделения серного ангидрида. После охлаждения прибавляют 20 см³ концентрированной соляной кислоты, 5 см³ раствора желатина с массовой долей 2%, 150 см³ горячей воды, тщательно перемешивают и нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения сернокислых солей.

Горячий раствор фильтруют через фильтр «белая лента», обмывают стенки стакана и промывают осадок на фильтре 2—3 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:49, и 5—6 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 500 см³. Далее анализ проводят, как указано в п. 2.2.1.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2.2.3. Для «твердых» (содержащих диаспор AlO(OH) бокситов навеску пробы массой 1,0 г помещают в платиновый тигель, прокаливают при температуре 580°С в течение 30 мин, охлаждают, переносят в стакан вместимостью 400 см³, тигель промывают несколькими кубическими сантиметрами раствора серной кислоты, разбавленной 1:20, и далее поступают, как указано в п. 2.2.2.

Примечание. Если остаток после растворения навески и удаления диоксида кремния превышает 1—1,5% от массы навески, анализ повторяют, как указано в п. 2.2.1.

(Введен дополнительно, Изм. № 3).

2.2.4. *Фотометрическое определение остаточного диоксида кремния*

От раствора после определения диоксида кремния гравиметрическим методом (пп. 2.2.1, 2.2.2 или 2.2.3) отбирают аликвотную часть 10—20 см³, помещают в коническую колбу вместимостью 150 см³, разбавляют водой до 30 см³. Добавляют 2 см³ раствора хлорного железа, 5 см³ пероксида водорода, нагревают до кипения и кипятят 10 мин.

После охлаждения раствор переводят в пластмассовый стакан вместимостью 150 см³, добавляют 1 каплю фенолфталеина, нейтрализуют гидроксидом натрия и добавляют 4 см³ избытка.

Нагревают на водяной бане при 70°С в течение 15 мин и охлаждают. Нейтрализуют раствором серной кислоты, разбавленной 1:9. Добавляют 7 см³ серной кислоты, разбавленной 1:39. С

помощью гидроксида натрия или серной кислоты устанавливают значение pH раствора, равное 0,9—1,4.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ молибденовокислого аммония, тщательно перемешивают и оставляют на 10 мин. При перемешивании приливают 25 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации эквивалента 8 моль/дм³, обмывая ею стенки колбы, через 2—3 мин добавляют 10 см³ аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют через 30 мин на фотоэлектрокалориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 815 нм.

Раствором сравнения служит вода.

По значению оптической плотности испытуемого раствора с учетом контрольного опыта определяют массовую долю диоксида кремния по градуировочному графику.

2.2.5. *Построение градуировочного графика*

В шесть пластмассовых стаканов вместимостью по 150 см³ отбирают пипеткой аликвотные части 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см³ стандартного раствора диоксида кремния Б в соответствии с табл. 1. В те же шесть стаканов вливают 25,20; 15, 10, 5 и 0 см³ раствора-фона.

Таблица 1

Объем стандартного раствора диоксида кремния Б, см³	Объем раствора — фона, см³	Масса диоксида кремния в 100 см³, мг
0	25	0
5,0	20	0,020
10,0	15	0,040
15,0	10	0,060
20,0	5	0,080
25,0	0	0,100

Далее с каждым стандартным раствором поступают, как указано в п. 2.2.4.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий кремний. По полученным значениям оптических плотностей и известным массам диоксида строят градуировочный график.

2.2.4, 2.2.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 4).**

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю диоксида кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{m} \cdot 100 + \frac{m_5 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000 \cdot V_1},$$

где m_1 — масса тигля с осадком до обработки фтористоводородной и серной кислотами, г;

m_2 — масса тигля с осадком после обработки фтористоводородной и серной кислотами, г;

m_3 — масса тигля с осадком контрольного опыта до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_4 — масса тигля с осадком контрольного опыта после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_5 — масса диоксида кремния, найденная по градуировочному графику, мг;

m — масса навески боксита, г.

V — общий объем раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

2.3.2. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля диоксида кремния в бокситe, %	Допускаемое расхождение, % (абс.)	
	сходимости	воспроизводимости
От 1,0 до 5,0 включ.	0,2	0,3
Св. 5,0 » 15,0 »	0,3	0,4
» 15,0 » 25,0 »	0,4	0,5

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения кремнемолибденовой гетерополикислоты в результате реакции кремниевой кислоты с молибденовокислым аммонием с последующим восстановлением комплекса аскорбиновой кислотой.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-26, СФ-16 или аналогичные.

Нейтральные стекла НС-8 толщиной 2,3 и 4 мм.

Чашки платиновые.

Чашки серебряные по ГОСТ 6563—75.

Чашки никелевые.

Тигли платиновые.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, растворы молярной концентрации эквивалента 0,14 моль/дм^3 и 8 моль/дм^3.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный при 400°С.

Смесь для сплавления; готовят следующим образом: смешивают углекислый натрий и тетраборнокислый натрий в соотношении 3:1 (по массе).

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой долей 5%.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 1%.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Стандартные растворы двуокиси кремния:

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2000 г тонко растертого и предварительно прокаленного в течение 1 ч при 1000°С диоксида кремния сплавляют в платиновом тигле с 5 г безводного углекислого натрия при 900°С в течение 10—15 мин до получения прозрачного плава. Плав растворяют в воде при нагревании в платиновой, серебряной или никелевой чашке. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. 1 см^3 раствора А содержит 0,2 мг диоксида кремния.

Раствор Б; готовят перед применением следующим образом: 100 см^3 раствора А разбавляют до метки водой в колбе вместимостью 500 см^3 и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,04 мг диоксида кремния.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску боксита массой 0,5 г помещают в платиновую чашку или платиновый тигель, тщательно смешивают с 3 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при 950°С в течение 15—20 мин. Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого 3 г смеси для сплавления помещают в платиновую чашку или в платиновый тигель и выдерживают в муфельной печи не более 5 мин только до расплавления смеси. После охлаждения в чашку добавляют 50 см^3 горячей воды и выщелачивают плав при нагревании. При сплавлении боксита в тигле плав выщелачивают, помещая тигель в платиновую чашку, содержащую 50 см^3 воды. Выщелоченный плав переносят в стакан вместимостью 300 см^3, в который предварительно добавлено 60 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:3. Тщательно обмывают стенки платиновой чашки водой, раствор присоединяют к основному раствору, разбавляют водой до 250 см^3, перемешивают и нагревают содержимое стакана до полного растворения осадка. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, добавляют до метки водой

и перемешивают. Этот раствор используют для определения оксида алюминия, оксида железа, диоксида титана.

Отбирают аликвотную часть раствора 5 см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют раствор до 50 см³ раствором серной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,14 моль/дм³, добавляют 5 см³ молибденовокислого аммония, через 10 мин при перемешивании приливают 25 см³ раствора серной кислоты молярной концентрации эквивалента 8 моль/дм³, обмывая ею стенки колбы, через 2—3 мин добавляют 10 см³ аскорбиновой кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2.2. Одновременно готовят раствор сравнения, для этого 5 см³ раствора контрольного опыта помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют из микробюретки 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,2 мг диоксида кремния, разбавляют раствор до 50 см³ раствором серной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,14 моль/дм³ и далее поступают, как указано в п. 3.2.1.

3.2.3. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют через 30 мин относительно раствора сравнения на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 815 нм.

При измерении на спектрофотометре вместо раствора сравнения можно использовать нейтральное стекло НС-8 толщиной 2,3 или 4 мм. Для этого в одну из кювет наливают раствор контрольного опыта, а в другую — исследуемую пробу, и перед держателем с этими кюветами ставят держатель с нейтральным стеклом НС-8, которое располагается перед кюветой с раствором контрольного опыта.

Если оптическая плотность испытуемого раствора больше оптической плотности раствора сравнения, то нуль оптической плотности устанавливают по раствору сравнения, а затем измеряют оптическую плотность испытуемого раствора, записывая ее со знаком плюс.

Если опическая плотность испытуемого раствора меньше оптической плотности раствора сравнения, то используют обратный порядок измерения: на нуль оптической плотности устанавливают прибор, используя в качестве раствора сравнения испытуемый раствор, а затем измеряют оптическую плотность раствора сравнения, записывая ее со знаком минус.

Аналогично производят измерения, используя нейтральные стекла.

По величине оптической плотности растворов определяют содержание диоксида кремния по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2.4. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают 0; 2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,08; 0,16; 0,20; 0,24; 0,32; 0,40; 0,48 мг диоксида кремния.

Раствор в каждой колбе доливают до 50 см³ раствором серной кислоты молярной концентрации эквивалента 0,14 моль/дм³, приливают по 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и далее анализ продолжают, как указано в п. 3.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, содержащий 5,0 см³ стандартного раствора Б, или нейтральные стекла НС-8 толщиной 2,3 или 4 мм. При использовании нейтральных стекол за стеклом НС-8 ставится кювета с раствором, не содержащим диоксида кремния.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю диоксида кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

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

V — общий объем раствора, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески боксита, г.

2.3.2. Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать величины, указанной в табл. 2 (см. п. 2.3.2).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

КОМБИНИРОВАННЫЙ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЩЕГО КРЕМНИЯ (ИСО 6607—85)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает комбинированный гравиметрический и спектрофотометрический методы определения массовой доли кремния в алюминиевых рудах.

Метод применим при массовой доле диоксида кремния в рудах от 1 до 25% (*m/m*).

2. Ссылки

ГОСТ 25542.5—83 «Глинозем. Метод определения диоксида титана».

3. Сущность метода

Разложение навески одним из следующих способов:

1) обработкой смесью соляной, азотной и серной кислот.

Примечание. Метод рекомендуется для гиббситов и (или) бемитов, а также, если остаток после растворения навески и возгонки диоксида кремния составляет менее 1% от массы навески;

или

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

Примечание. Метод рекомендуется для диаспоров, а также, если остаток после возгонки диоксида кремния при кислотном разложении составляет более 1% от массы навески;

или

3) метод сплавления — по ГОСТ 25542.5—83.

Обезвоживание диоксида кремния, растворение солей, фильтрование и прокаливание загрязненного диоксида кремния, обработка фтористоводородной и серной кислотами. Сплавление остатка со смесью карбоната натрия и тетрабората натрия, растворение плава в серной кислоте и присоединение его к основному раствору.

Добавление к аликвотной части основного раствора избыточного количества гидроксида натрия и нагревание до деполимеризации диоксида кремния в растворе.

Подкисление серной кислотой и установление pH раствора, равного 1,40, с последующим добавлением молибдата аммония, Разрушение фосфорномолибденовой и мышьяковомолибденовой кислот добавлением избытка серной кислоты, восстановление β-кремнемолибденовой кислоты до кремнемолибденовой сини и измерение абсорбции раствора при длине волны около 810 нм.

4. Реактивы

Для анализа используют только реактивы квалификации ч.д.а. и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

4.1. Пероксид натрия.

Примечание. Пероксид натрия хранят в сухом месте, применять пероксид со следами агломерации не допускается.

4.2. Смесь карбоната натрия и тетрабората натрия для сплавления.

Смешивают безводный карбонат натрия и безводный тетраборат натрия в соотношении 3 : 1 (по массе).

4.3. Фтористоводородная кислота, 40% (*m/m*), $\varrho_{20}=1{,}13$ г/см³.

4.4. Серная кислота $\varrho_{20}=1{,}84$ г/см³, разбавленная 1 : 1.

4.5. Серная кислота, $\varrho_{20}=1{,}84$ г/см³, разбавленная 1 : 3.

4.6. Серная кислота, $\varrho_{20}=1{,}84$ г/см³, разбавленная 1 : 9.

4.7. Серная кислота, $\varrho_{20}=1{,}84$ г/см³, разбавленная 1 : 39.

4.8. Смесь кислот.

В стакан вместимостью 1 дм³ наливают 225 см³ воды, осторожно при постоянном перемешивании добавляют 175 см³ серной кислоты ($\varrho_{20}=1{,}84$ г/см³). Охлаждают до температуры окружающей среды, добавляют 150 см³ соляной кислоты ($\varrho_{20}=1{,}17$ г/см³) и 50 см³ азотной кислоты ($\varrho_{20}=1{,}42$ г/см³) и перемешивают.

Готовят свежий раствор для каждой серии определений, хранить раствор не допускается.

4.9. Аскорбиновая кислота, раствор 50 г/дм³.

Растворяют 5 г аскорбиновой кислоты в 100 см³ воды. Раствор готовят ежедневно.

4.10. *Молибдат аммония*, раствор 100 г/дм³.

Растворяют 100 г чистого четырехводного молибдата аммония $[(NH_4)Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O]$ в 1 дм³ воды. При появлении осадка раствор следует вылить.

4.11. Гидроксид натрия, раствор 160 г/дм³.

Растворяют 160 г гидроксида натрия в 1 дм³ воды в пластмассовом стакане. Хранят в пластмассовом сосуде.

4.12. Стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 400 мг диоксида кремния в 1 дм³.

Прокаливают чистый диоксид кремния в течение 1 ч при 1000°С, охлаждают в эксикаторе. Взвешивают с точностью до 0,001 г 0,400 г прокаленного диоксида кремния и помещают в платиновый тигель. Добавляют 4,0 г безводного карбоната натрия, тщательно перемешивают с помощью металлического шпателя, осторожно сплавляют в течение 10 мин при 1000°С.

Охлаждают и помещают в пластмассовый стакан вместимостью 400 см³. Доливают 200 см³ горячей воды, перемешивают до полного растворения плава.

Охлаждают и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Разбавляют до метки и тщательно перемешивают.

Быстро переливают в пластмассовый сосуд.

4.13. Стандартный раствор диоксида кремния, содержащий 4 диоксида кремния в 1 дм³.

Отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора (п. 4.12) в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки и тщательно перемешивают.

Раствор готовят непосредственно перед применением.

4.14. Раствор-фон для построения градуировочного графика.

Растворы готовят по пп. 4.12 и 4.13 без диоксида кремния.

4.15. Фенолфталеин, раствор индикатора.

Растворяют 0,05 г фенолфталеина в 50 см³ этилового спирта и разбавляют до 100 см³.

5. Аппаратура

Обычная лабораторная аппаратура, стеклянная посуда с нетравленой, без царапин поверхностью и

5.1. Платиновый тигель с крышкой вместимостью около 30 см³.
5.2. Пипетки с одной меткой на 5, 10, 15, 20 и 25 см³ класса А.
5.3. Платмассовые стаканы вместимостью приблизительно 150 см³.
5.4. Лабораторная муфельная печь с диапазоном рабочих температур от 480 до 1100°С и продувкой воздуха через камеру нагрева.
5.5. Циркониевый тигель вместимостью около 40 см³.
5.6. pH-метр.
5.7. Спектрофотометр для измерения абсорбции при длине волны около 810 мм.
5.8. Эксикатор с оксидом фосфора (V) в качестве осушителя.

6. Отбор и подготовка проб

Лабораторную пробу измельчают до 150 мкм в соответствии с методом, изложенным в соответствующих стандартах[1].

7. Проведение анализа

7.1. Количество определений
Анализ проводят на двух параллельных независимых навесках для каждой пробы руды.

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

7.2. Навеска
Взвешивают 1 г пробы с погрешностью ±0,001 г, записывают массу (m_1).
7.3. Холостой опыт
Параллельно с разложением навески готовят раствор холостого опыта по методике разложения, но без пробы. При проведении анализа одновременно нескольких проб достаточно одного холостого опыта при условии соблюдения той же методики и использования реактивов из тех же сосудов.
7.4. Контрольный опыт
В каждой серии определений в тех же условиях проводят параллельно анализ стандартного образца руды того же типа.

Примечание. Стандартный образец должен быть того же типа руды, что и анализируемая проба. Стандартный образец не может считаться рудой того же типа, если свойства анализируемой пробы настолько сильно отличаются от свойств стандартного образца, что требуется значительно изменить проведение анализа.

7.5. Гравиметрическое определение кремния
7.5.1. *Разложение навески*
В случае кислотного разложения следует поступать, как указано в п. 7.5.1.1, в случае щелочного спекания — как в п. 7.5.1.2.
7.5.1.1. *Кислотное разложение*
Навеску (п. 7.2) помещают в стакан вместимостью 400 см³. Смачивают водой, добавляют 60 см³ свежеприготовленной смеси кислот (п. 4.8). Закрывают стакан и нагревают при температуре 80°С до разложения пробы.

Примечание. При высоком содержании железа (Fe_2O_3 более 15% (m/m)) продолжительность нагрева значительно увеличивается.

После того, как выделение бурых паров прекратится, тщательно ополаскивают крышку и стенки стакана. Выпаривают открытый раствор до густых паров

[1] Если нет международных стандартов, соответствующими стандартами являются национальные.

серной кислоты. Закрывают и нагревают интенсивно в течение 60 мин на плитке при температуре (210±10)°С.

Примечание. Определяют температуру в отдельном стакане с помощью частично погруженного (на 10 мм) в серную кислоту термометра.

7.5.1.2. *Щелочное спекание*

Навеску (п. 7.2) помещают в сухой циркониевый тигель (п. 5.5), добавляют 10 г пероксида натрия (п. 4.1), тщательно перемешивают с помощью сухого металлического шпателя.

Помещают тигель в муфельную печь (п. 5.4), выдерживают 45 мин при температуре от 480 до 500°С. Извлекают тигель из печи, нагревают на горелке для расплавления спека (около 30 с). Продолжают нагрев плава в течение 2 мин с перемешиванием круговыми движениями.

Дают охладиться до температуры окружающей среды (можно ускорить охлаждение с помощью металлической плиты), помещают на бок в стакан вместимостью 400 см³. Закрывают стакан и осторожно наливают 140 см³ серной кислоты (п. 4.6) со стороны нижней части тигля. Добавляют 20 см³ серной кислоты (п. 4.4) и растворяют в кислоте содержимое тигля. После полного выщелачивания содержимого извлекают тигель из стакана, тщательно ополаскивают его и сливают промывную воду в стакан.

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

7.5.2. *Растворение и фильтрование*

Охлаждают раствор (п. 7.5.1.1 или 7.5.1.2) до температуры окружающей среды, осторожно добавляют 130 см³ воды и нагревают до 80—90°С, выдерживают 40 мин при постоянном перемешивании до полного растворения солей. Отфильтровывают горячим через фильтр средней плотности, собирают фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см³. Ополаскивают стакан водой, очищают стенки стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником, переносят осадок на фильтр. Промывают фильтр с осадком 5 раз горячей водой порциями по 5—10 см³. Сохраняют фильтрат и промывную воду для анализа по п. 7.5.4. Сохраняют фильтр с загрязненным осадком диоксида кремния и приступают к проведению анализа по п. 7.5.3.

Примечание. При высоком содержании диоксида кремния необходимо увеличить объем промывного раствора.

7.5.3. *Обработка загрязненного осадка диоксида кремния*

Помещают фильтр с диоксидом кремния в предварительно прокаленный взвешенный платиновый тигель (п. 5.1). Высушивают, сжигают и озоляют полностью, постепенно увеличивая температуру до 600—700°С.

Закрывают тигель и прокаливают в муфельной печи (п. 5.4) при температуре (1075±25)°С в течение 30 мин, затем охлаждают на воздухе в течение 1—2 мин.

Помещают в эксикатор (п. 5.8), охлаждают до температуры окружающей среды и взвешивают.

Примечание. Время охлаждения — около 10 мин.

Повторяют прокаливание, охлаждение и взвешивание до получения постоянной массы, определенной с точностью до 0,0005 г. Записывают массу тигля с содержимым (m_2).

Смачивают полностью осадок в тигле по каплям водой. Добавляют 8 капель серной кислоты (п. 4.4), затем 5 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.3). Осторожно нагревают и выпаривают до прекращения выделения густых паров серной кислоты.

Осторожно нагревают при низкой температуре, закрывают тигель, затем про-

каливают в муфельной печи (п. 5.4) в течение (15±2) мин при температуре (1075±25)°С. Дают остыть на воздухе 1—2 мин.

Помещают в эксикатор. Охлаждают до температуры окружающей среды и взвешивают.

Повторяют обработку кислотами, выпаривание и прокаливание до постоянной массы, определенной с точностью до 0,0005 г. Записывают массу тигля с содержимым (m_3).

7.5.4. *Обработка осадка*

К осадку (п. 7.5.3) добавляют (0,7±0,1) г смеси для сплавления (п. 4.2). Сплавляют при температуре свыше 1000°С в течение 4—5 мин в муфельной печи (п. 4.4). Извлекают тигель, немного перемешивают круговыми движениями и снова ставят в печь на 1—2 мин.

Охлаждают тигель, добавляют 10 см³ серной кислоты (п. 4.6) и нагревают до растворения плава. Переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³ с раствором (п. 7.5.2), ополаскивают тигель водой, сливают промывную воду в ту же колбу. Охлаждают до температуры окружающей среды, доливают водой до метки и перемешивают. Этот раствор является раствором анализируемой пробы.

7.6. Спектрофотометрическое определение содержания остаточного диоксида кремния

Проводят анализ раствора анализируемой пробы и раствора холостого опыта.

Отбирают пипеткой (п. 5.2) аликвотную часть 10 см³ каждого раствора в пластмассовые стаканы (п. 5.3). Добавляют 1 каплю фенолфталеина (п. 4.15), нейтрализуют гидроксидом натрия (п. 4.11), добавляют 2 см³ для избытка. Разбавляют до объема 25 см³.

Нагревают на водяной бане при 70°С в течение 15 мин и охлаждают.

Нейтрализуют раствором серной кислоты (п. 4.6). Добавляют 7 см³ серной кислоты (п. 4.7) и разбавляют до объема 50 см³. С помощью гидроксида натрия или серной кислоты устанавливают значение pH раствора, равное (1,4±0,1).

С этого момента до момента появления окраски растворов поддерживают их температуру, равную 15—25°С.

Добавляют 2,0 см³ молибдата аммония (п. 4.10) в оба раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 10 мин.

Добавляют 20 см³ серной кислоты (п. 4.5) в оба раствора, перемешивают и оставляют на 10 мин.

Добавляют 5 см³ аскорбиновой кислоты (п. 4.9) в оба раствора, переливают в колбы вместимостью 100 см³. Ополаскивают несколько раз стаканы небольшим количеством воды и вливают промывную воду в колбы. Немедленно разбавляют до метки и перемешивают. Оставляют на 1 ч для развития окраски.

Измеряют абсорбцию растворов при длине волны 810 нм, используя в качестве раствора сравнения воду, и записывают значения:

T — абсорбция раствора анализируемой пробы;

B — абсорбция раствора холостого опыта.

Рассчитывают и записывают абсорбцию А, соответствующую содержанию диоксида кремния в растворе

$$A = T - B.$$

7.7. Построение градуировочного графика

В шесть пластмассовых стаканов (п. 5.3) вместимостью по 150 см³ отбирают пипеткой аликвотные части 0, 5, 10, 15, 20 и 25 см³ стандартного раствора диоксида кремния (п. 4.13) в соответствии с табл. 1. В те же шесть стаканов вливают 25, 20, 15, 10, 5 и 0 см³ раствора-фона (п. 4.14).

Далее с каждым стандартным раствором поступают, как указано в п. 7.6.

Измеряют абсорбцию каждого раствора, используя в качестве раствора сравнения воду, записывают значения:

$$A_0;\ A_5;\ A_{10};\ A_{15};\ A_{20};\ A_{25}.$$

Таблица 1

Градуировочные растворы

Объем стандартного раствора диоксида кремния, см³ (п. 4.13)	Объем раствора-фона, см³ (п. 4.14)	Масса диоксида кремния в 100 см³, мкг
0	25	0
5	20	20
10	15	40
15	10	60
20	5	80
25	0	100

Строят градуировочный график зависимости абсорбции от массы диоксида кремния

Абсорбция	Диоксид кремния, мкг
$A_0—A_0$	0
$A_5—A_0$	20
$A_{10}—A_0$	40
$A_{15}—A_0$	60
$A_{20}—A_0$	80
$A_{25}—A_0$	100

8. Обработка результатов

8.1. Расчет массовой доли диоксида кремния

Массовую долю диоксида кремния в анализируемой пробе в процентах рассчитывают по формуле

Общее SiO_2% = % гравиметрического SiO_2 + % остаточного

$$SiO_2 = \frac{(m_2—m_3)—(m_{26}—m_{36})}{m_1} \cdot 100 + \frac{m_{SiO_2} \cdot 0{,}0025}{m_1},$$

где m_1 — масса навески, г;

m_2 — масса тигля с осадком после прокаливания (п. 7.5.3), г;

m_3 — масса тигля с осадком после обработки фтористоводородной кислотой (п. 7.5.3), г;

m_{26} — масса тигля с осадком холостого опыта после прокаливания, г;

m_{36} — масса тигля с осадком холостого опыта после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_{SiO_2} — масса диоксида кремния, найденная по градуировочному графику, мкг.

8.2. Статистическая обработка результатов

8.2.1. *Точность*

Точность метода в соответствии с международной программой выражается терминами сходимости, воспроизводимости и индекса воспроизводимости по табл. 2.

8.2.2. Результат анализа пробы принимается, если результат анализа стандартного образца отличается от его паспортного значения на величину, не превышающую индекса воспроизводимости (см. табл. 2), расхождение между двумя результатами параллельных определений для анализируемой пробы не превышает 2,77 r (см. табл. 2).

Таблица 2

Показатели точности определения кремния

Образец	Среднее значение массовой доли диоксида кремния, %	Компоненты стандартного отклонения		Индекс воспроизводимости 2S
		r	R	
МТ/12/2	1,53	0,035	0,072	0,16
МТ/12/1	2,57	0,034	0,025	0,085
МТ/12/4	5,04	0,045	0,070	0,17
МТ/12/6	21,59	0,059	0,19	0,39

где r — сходимость;

R — воспроизводимость.

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

Если расхождение между двумя результатами анализируемой пробы превышает 2,77, необходимо провести дополнительно анализ одной анализируемой пробы с одной холостой пробой одновременно с анализом стандартного образца того же типа руды. Принятие полученного дополнительного результата анализа анализируемой пробы должно зависеть в каждом случае от принятия результата анализа стандартного образца.

8.2.3. *Расчет окончательного результата*

Окончательный результат является средним арифметическим значением принятых результатов анализа, рассчитанных с точностью до четвертого десятичного знака и округленных с точностью до второго десятичного знака:

1) если цифра третьего десятичного знака меньше 5, она отбрасывается, а цифра второго десятичного знака остается без изменения;

2) если цифра третьего десятичного знака 5, а четвертый десятичный знак — любая цифра, кроме 0, или если цифра третьего десятичного знака больше 5, цифра второго десятичного знака увеличивается на единицу;

3) если цифра третьего десятичного знака 5, а четвертый десятичный знак 0, 5 отбрасывается, а цифра второго десятичного знака остается без изменения, если она 0, 2, 4, 6 или 8, и увеличивается на единицу, если она 1, 3, 5, 7 или 9.

9. Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать следующее:

1) необходимые данные для определения пробы;

2) ссылки на настоящий международный стандарт;

3) результаты анализа;

4) порядковые номера результатов;

5) другие данные, полученные в процессе анализа, и другие операции, влияющие на результаты и не предусмотренные настоящим международным стандартом.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

РАЗРАБОТЧИКИ

Л. С. Васильева, Т. И. Жилина, Е. Я. Гринькова, С. И. Медведева, Н. Ф. Парфенова, А. А. Диденко

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.04.78 г. № 1113 Приложение «Комбинированный гравиметрический и спектрофотометрический методы определения общего кремния» настоящего стандарта подготовлен на основе применения международного стандарта ИСО 6607—85

3. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1242—88**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 14657.2—69**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, приложения	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.1, 3.1	ГОСТ 9428—73	2.1, 3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1	ГОСТ 10484—78	2.1
ГОСТ 3765—78	2.1, 3.1	ГОСТ 10929—76	2.1
ГОСТ 4147—74	2.1	ГОСТ 11293—89	2.1
ГОСТ 4199—76	2.1, 3.1	ГОСТ 14657.0—78	1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 24104—88	2.1
ГОСТ 4328—77	2.1	ГОСТ 25336—82	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1	ГОСТ 25542.5—83	Приложение
ГОСТ 6563—75	3.1		
ГОСТ 7172—76	2.1		

6. **Переиздание (февраль 1991 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в августе 1981 г., августе 1988 г., сентябре 1989 г., декабре 1990 г. (ИУС 11—81, 12—88, 1—90, 4—91)**

gost.e-ecolog.ru