МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.344.6-15:546.284-31.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ ЦИНКОВЫЕ

Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 14048.4—78

Zinc concentrates.
Methods for determination of silicon dioxide

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.1980

Настоящий стандарт распространяется на цинковые концентраты всех марок и устанавливает гравиметрический и фотометрический методы определения содержания диоксида кремния от 0,3 до 6 %.

Гравиметрический метод основан на осаждении кремниевой кислоты из солянокислого раствора в присутствии желатина и определении диоксида кремния по разнице в массе до и после обработки осадка фтористоводородной кислотой.

Фотометрический метод основан на образовании молибденовой сини при восстановлении кремнемолибденовой гетерополикислоты хлористым оловом и измерении оптической плотности окрашенного комплекса в области длин волн 650—700 нм.

Стандарт полностью соответствует рекомендации СЭВ РС 362—65.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 27329.

1.2. Контроль правильности результатов анализа осуществляют с помощью стандартных образцов, методом добавок или сопоставлением результатов анализа, полученных по разным стандартизованным или стандартизованной и аттестованной методикам, не реже одного раза в месяц, а также при смене реактивов, растворов, после длительного перерыва в работе в соответствии с ГОСТ 14048.2.

1.1, 1.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

1а. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1а.1. Требования безопасности — по ГОСТ 25363 с дополнениями:

- при проведении анализа используются реактивы, оказывающие вредное воздействие на организм человека: кислоты, гидроксид и пероксид натрия, сернистый натрий, двухлористое олово. При работе с названными веществами необходимо руководствоваться требованиями безопасности, изложенными в нормативно-технической документации на их изготовление и применение;
- содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны (паров кислот, сероводорода, аэрозолей реактивов, выделяющихся в ходе анализа, не должно превышать предельно допустимых концентраций по ГОСТ 12.1.005; контроль следует осуществлять по методическим указаниям, утвержденным Минздравом СССР, или по ГОСТ 12.1.016.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

электропечь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева до 1200 °С;

термометр термоэлектрический платинородий-платиновый;

весы лабораторные рычажные по ГОСТ 24104;

тигли платиновые лабораторные по ГОСТ 6563—75;

тигли фарфоровые низкие лабораторные по ГОСТ 9147;

тигли железные штампованные или точеные, содержащие кремния меньше 0,005 %;

стаканы и колбы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336;

цилиндры и колбы мерные стеклянные по ГОСТ 1770;

бюретки и пипетки стеклянные по НТД;

кислоту азотную по ГОСТ 4461;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1:1 и 1:4;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и растворы c (1/2 H_2O_4) = 0,5 и 8 моль/дм^3;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;

кислоту аскорбиновую по Государственной фармакопее СССР № 20, статья 6, раствор 50 г/дм^3, свежеприготовленный;

аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 50 г/дм^3;

гидроксид натрия по ГОСТ 4328, раствор 100 г/дм^3;

натрия пероксид по НТД;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83;

натрий сернистый 9-водный (сульфид натрия) по ГОСТ 2053, раствор 30 г/дм^3;

олово двухлористое 2-водное по НТД, раствор 5 г/дм^3, готовят следующим образом: 0,5 г двухлористого олова растворяют в 20 см^3 соляной кислоты и разбавляют до 100 см^3 водой;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 10 г/дм^3;

желатин пищевой по ГОСТ 11293, свежеприготовленный раствор 10 г/дм^3, готовят следующим образом: к 5 г желатины приливают 500 см^3 теплой воды, нагревают до кипения и кипятят до растворения навески;

кремния диоксид по ГОСТ 9428, прокаленный при 1000 °С;

стандартные растворы диоксида кремния.

1250 г диоксида (двуокиси) кремния сплавляют в платиновом тигле с 2,0 г углекислого натрия при 1000 °С; выщелачивают плав в 25 см^3 воды при нагревании; раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 5 мг диоксида кремния.

Раствор Б. Отбирают 2 см^3 раствора А и помещают в железный тигель, высушивают. Прибавляют 2 г пероксида (перекиси) натрия и сплавляют при 700—800 °С. Тигель сначала ставят на край муфельной печи для удаления влаги из реактивов, затем переносят в ее горячую зону. После полного расплавления содержимое тигля осторожно охлаждают, погружая тигель на $^3/_4$ в холодную воду.

В тигель с затвердевшим, но не вполне остывшим плавом приливают небольшими порциями воду. Разложение плава протекает бурно, с обильным выделением паров, поэтому тигель накрывают часовым стеклом. Выщелачивают плав 20—30 см^3 воды. Содержимое тигля смывают водой через воронку в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Быстро приливают 20 см^3 соляной кислоты и хорошо перемешивают. Раствор разбавляют до метки водой, перемешивают и дают окалине осесть на дно колбы.

1 см^3 раствора Б содержит 0,02 см^3 диоксида кремния.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с пробкой.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. При гравиметрическом методе определения массовой доли диоксида кремния навеску цинкового концентрата массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3, смачивают водой, приливают 20 см^3 соляной кислоты и слабо нагревают в течение 10—15 мин. После прекращения выделения сероводорода приливают 10 см^3 азотной кислоты и продолжают нагревание до исчезновения темных частиц. Раствор упаривают на умеренно нагретой плите досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см^3 соляной кислоты, слегка подогревают, приливают 80 см^3 горячей воды, кипятят в течение нескольких минут и горячим фильтруют через фильтр средней плотности.

Нерастворимый остаток промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой, до отрицательной реакции промывных вод на ионы свинца (проба с раствором сернистого натрия), затем 2—3 раза водой. Фильтрат упаривают на слабо нагретой плите или водяной бане до объема 50—60 $см^3$. Фильтр с нерастворимым остатком переносят в платиновый тигель, осторожно озоляют фильтр и слегка прокаливают остаток; прибавляют 5—6 г безводного углекислого натрия и сплавляют при 1000 °С в течение 40—50 мин (20 мин после расплавления). Тигель с расплавом охлаждают и помещают в соответствующий стакан с фильтратом после отделения нерастворимого остатка. Небольшими порциями, при перемешивании, прибавляют соляную кислоту, разбавленную 1:1, до полного выщелачивания плава и дают еще 5—6 $см^3$ избытка. Тигель вынимают, тщательно обмывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

Раствор выпаривают на слабо нагретой плите или водяной бане досуха. Приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и вновь упаривают досуха. К остатку прибавляют 30 $см^3$ соляной кислоты и оставляют на 25—30 мин. Стакан с раствором нагревают до 70 °С, приливают 10 $см^3$ раствора желатины, перемешивают и дают постоять при 70 °С в течение 30 мин. Затем добавляют 80—100 $см^3$ горячей воды и нагревают до кипения. Кристаллического осадка при этом не должно быть, в противном случае приливают еще горячей воды. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 2—3 раза горячей водой, подкисленной соляной кислотой, затем горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на хлор-ион (проба с азотнокислым серебром). Фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, осторожно озоляют, а затем прокаливают остаток в течение 1 ч в муфельной печи при 1000—1100 °С.

Тигель с осадком охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Далее содержимое тигля смачивают 5—6 каплями разбавленной 1:1 серной кислоты, приливают 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты, осторожно выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты и затем остаток прокаливают в течение 1 ч в муфельной печи при 1000—1100 °С.

Тигель с остатком охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Количество диоксида кремния устанавливают по разнице в массе до и после обработки осадка фтористоводородной кислотой.

3.2. При фотометрическом методе определения содержания диоксида кремния навеску цинкового концентрата массой 0,1000—0,5000 г (в зависимости от содержания диоксида кремния) перемешивают стеклянной палочкой в железном тигле с 2 г пероксида натрия и сплавляют в муфельной печи при 700—800 °С по п. 2.1. Содержимое тигля выщелачивают холодной водой и собирают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. В раствор с осадком, находившимся в мерной колбе, быстро приливают 20 $см^3$ соляной кислоты и перемешивают. Раствор, который при этом становится прозрачным (окалина садится на дно), охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Отбирают 5 $см^3$ прозрачного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 12 $см^3$ воды, 7 $см^3$ раствора серной кислоты 0,5 моль/$дм^3$ и 5 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Через 5 мин добавляют 13 $см^3$ раствора серной кислоты 8 моль/$дм^3$ и около 50 $см^3$ воды. После перемешивания к раствору прибавляют 8 $см^3$ раствора двухлористого олова или 2 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты. Раствор разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в области длин волн 650—700 нм в кюветах с оптимальной толщиной поглощающего слоя. Раствором сравнения при измерении оптической плотности является вода.

Одновременно проводят контрольный опыт в техже условияхи с тем же количеством реактивов, но без анализируемого продукта. Величину оптической плотности контрольного опытавычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Количество диоксида кремния устанавливают по градуировочному графику.

3.3. Для построения градуировочного графика готовят градуировочные растворы. Для этого в мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$ отбирают пипеткой 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 и 12 $см^3$ раствора Б, что соответствует 0; 0,02; 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 и 0,24 мг диоксида кремния. Прибавляют 12 $см^3$ воды, 7 $см^3$ раствора серной кислоты 0,5 моль/$дм^3$ и 5 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Оставляют раствор на 5 мин для образования кремнемолибденовой кислоты желтого цвета. Затем добавляют по 13 $см^3$ раствора серной кислоты 0,5 моль/$дм^3$ и около 50 $см^3$ воды. После перемешивания к раствору прибавляют раствор двухлористого олова до полного восстановления трехвалентного железа и еще 2—3 $см^3$ избытка или 2 $см^3$ аскорбиновой кислоты. Восстановленный раствор разбавляют до метки водой и тщательно перемешивают.

Количество двухлористого олова, необходимое для восстановления трехвалентного железа в растворе Б, определяют следующим образом. К 25 см^3 раствора Б приливают 5 см^3 соляной кислоты, нагревают до кипения и приливают из бюретки раствор двухлористого олова до обесцвечивания.

Количество двухлористого олова, необходимое для восстановления трехвалентного железа в образцовом растворе (X) в граммах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot V_1}{25},$$

где V — объем образцового раствора (1—12), см^3;

V_1 — количество двухлористого олова, израсходованное на восстановление железа в 25 см^3 раствора Б, см^3.

Измеряют оптическую плотность образцовых растворов, как указано в п. 3.2.

По полученным значениям оптической плотности и соответствующим им содержаниям диоксида кремния строят градуировочный график.

3.1—3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю диоксида кремния (X_1) в процентах при гравиметрическом методе вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с прокаленным осадком до обработки плавиковой кислотой, г;

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

m — масса навески цинкового концентрата, г.

4.2. Массовую долю диоксида кремния (X_1') в процентах при фотометрическом методе вычисляют по формуле

$$X_1' = \frac{m_1 \cdot 250 \cdot 100}{5 \cdot m \cdot 1000},$$

где m_1 — количество диоксида кремния в пробе, найденное по градуировочному графику, мг;

m — масса навески концентрата, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.3. Абсолютные значения разностей результатов двух параллельных определений (показатель сходимости) и результатов двух анализов (показатель воспроизводимости) с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$ не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в таблице.

Массовая доля диоксида кремния, %	Допускаемое расхождение параллельных определений, %	Допускаемое расхождение результатов анализа, %
От 0,30 до 1,00 включ.	0,10	0,13
Св. 1,00 » 2,00 »	0,13	0,16
» 2,00 » 3,00 »	0,18	0,20
» 3,00 » 4,00 »	0,20	0,22
» 4,00 » 5,00 »	0,22	0,25
» 5,00 » 6,00 »	0,26	0,30

(Измененная редакция, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   М.Г. Саюн, К.Ф. Гладышева, В.И. Лысенко, Л.И. Максай, Н.А. Романенко, В.А. Колесникова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27.09.78 № 2584**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 14048.4—68**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 12.1.005—88	1а.1	ГОСТ 6563—75	2.1
ГОСТ 12.1.016—79	1а.1	ГОСТ 9147—80	2.1
ГОСТ 83—79	2.1	ГОСТ 9428—73	2.1
ГОСТ 1277—75	2.1	ГОСТ 10484—78	2.1
ГОСТ 1770—74	2.1	ГОСТ 11293—89	2.1
ГОСТ 2053—77	2.1	ГОСТ 14048.2—78	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1	ГОСТ 24104—80	1.2
ГОСТ 3765—78	2.1	ГОСТ 25336—82	2.1
ГОСТ 4204—77	2.1	ГОСТ 25363—82	1а.1
ГОСТ 4328—77	2.1	ГОСТ 27329—87	1.1
ГОСТ 4461—77	2.1		

5. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—12—94)**

6. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в мае 1984 г., январе 1991 г. (ИУС 8—84, 6—91)**

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 22.03.99. Подписано в печать 08.04.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,65.
Тираж 124 экз. С2538. Зак. 323.

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

gost.e-ecolog.ru