МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ, ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.344-15:54-31.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТЫ СВИНЦОВЫЕ

Титриметрический, гравиметрический и атомно-абсорбционный методы определения оксида кальция и оксида магния

ГОСТ 14047.12—78

Lead concentrates. Determination of calcium oxide and magnesium oxide. Titrimetric, gravimetric and atomic absorption methods

ОКСТУ 1725

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт распространяется на свинцовые концентраты всех марок и устанавливает титриметрический метод для определения массовой доли оксида кальция, гравиметрический — оксида магния и атомно-абсорбционный — для оксидов кальция и магния от 0,2 до 5 %.

При возникновении разногласий в оценке качества свинцового концентрата по показателю содержания оксидов кальция и магния определение проводят гравиметрическим методом.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.2. Разложение свинцового концентрата для определения оксидов кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии проводят во фторопластовой или кварцевой посуде. Для хранения стандартного и градуировочных растворов используют кварцевую или полиэтиленовую посуду.

1.3. При определении оксидов кальция и магния методом атомно-абсорбционной спектрометрии устанавливают такие условия измерений (высоту пламени горелки, газовый состав пламени, ширину щели), чтобы достигнуть оптимальных параметров по чувствительности и правильности для соответствующего компонента и прибора.

1.2, 1.3. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

1а. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

1а.1. Требования безопасности — по ГОСТ 14047.5.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ И ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ

Метод основан на осаждении кальция в виде оксалата с последующим титрованием оксалат-ионов перманганатом калия. В фильтрате от оксалата кальция осаждают магний в виде фосфата магния-аммония и после прокаливания взвешивают.

Мешающие определению элементы (свинец, цинк, медь, железо, марганец и др.) предварительно осаждают тиоацетамидом.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Для проведения анализа применяют:

тигли платиновые лабораторные по ГОСТ 6563;

кислоту соляную по ГОСТ 3118 и разбавленную 1:1;

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

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

кислоту азотную по ГОСТ 4461;
кислоту серную по ГОСТ 4204 и 5 %-ный раствор;
аммоний фтористый по ГОСТ 4518;
аммиак водный по ГОСТ 3760 и 2 %-ный раствор;
аммоний хлористый по ГОСТ 3773;
тиоацетамид, 2 %-ный раствор;
аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с $(\frac{1}{5}KMnO_4)$ = 0,1 моль/дм^3;

аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, 10 %-ный раствор;
водорода перекись по ГОСТ 10929;
аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867;
серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 1 %-ный раствор, подкисленный азотной кислотой;
жидкость промывная; готовят следующим образом: 2 г хлористого аммония растворяют в 100 см^3 воды, приливают 20 см^3 аммиака, 10 см^3 раствора тиоацетамида, разбавляют до 1 дм^3 водой и перемешивают;
метиловый оранжевый, 1 %-ный раствор.
Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску свинцового концентрата массой 0,5000—1,0000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, смачивают 1—2 см^3 воды, прибавляют 0,5—1,0 г фтористого аммония, 20 см^3 соляной кислоты и растворяют при слабом нагревании в течение 10—15 мин. Затем приливают 5 см^3 азотной кислоты и продолжают нагревание, упаривая раствор досуха. Приливают 20 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 15 см^3 соляной кислоты, нагревают 1—2 мин, добавляют 100 см^3 горячей воды и кипятят 3—5 мин до полного растворения растворимых хлоридов.

Раствор охлаждают до 60—70 °С, нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроокиси железа и дают 5—6 см^3 в избыток. Прибавляют 2—3 г хлористого аммония, нагревают до кипения, приливают 15—20 см^3 раствора тиоацетамида и вновь нагревают до кипения. Раствор с осадком сульфидов выдерживают в течение 1 ч при температуре 80—90 °С. Для лучшей коагуляции осадка в раствор добавляют немного беззольной фильтробумажной массы.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента) и промывают 7—8 раз промывной жидкостью. Фильтрат кипятят 20—30 мин до удаления запаха аммиака, добавляют 5 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, 8—10 капель перекиси водорода и вновь кипятят 15—20 мин до полной коагуляции серы. Осадок серы отфильтровывают через фильтр средней плотности (белая лента) и промывают 7—8 раз горячей водой.

3.2. Для определения содержания оксида кальция раствор подогревают почти до кипения (90—95 °С), прибавляют 2—3 капли раствора метилового оранжевого, 2 г щавелевокислого аммония и перемешивают до полного растворения соли. Раствор осторожно, по каплям, нейтрализуют аммиаком при непрерывном перемешивании до изменения окраски в желтый цвет и прибавляют в избыток 1,5—2 см^3 аммиака.

Раствор нагревают до кипения и оставляют на 40—60 мин при температуре 80—90 °С. Выпавший осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают через фильтр средней плотности (белая лента), уплотненный беззольной фильтробумажной массой. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 600 см^3. Осадок и колбу промывают 8—10 раз небольшими порциями горячей воды до объема фильтрата примерно 300 см^3. Фильтрат (1) сохраняют для определения содержания оксида магния.

Воронку с осадком оксалата кальция переносят на колбу и продолжают отмывать осадок от щавелевокислого аммония горячей водой еще 7—8 раз.

В колбу, где проводилось осаждение кальция, приливают 100 см^3 5 %-ного раствора серной кислоты, нагревают до кипения, опускают фильтр с осадком щавелевокислого кальция и титруют освободившиеся при этом оксалат-ионы раствором марганцовокислого калия 0,1 моль/дм^3 до появления неисчезающей розовой окраски раствора.

Одновременно в тех же условиях проводят контрольный опыт с реактивами для внесения в результаты анализа кальция и магния соответствующей поправки.

3.3. Для определения содержания оксида магния в фильтрат (1) приливают соляную кислоту до бледно-розовой окраски раствора, 10—20 см^3 раствора фосфорнокислого аммония, затем медленно, при перемешивании, добавляют аммиак в количестве, равном $^1/_3$ объема всего раствора. Раствор энергично перемешивают стеклянной палочкой с резиновым наконечником до выпадения осадка фосфата магния — аммония и оставляют на 12 ч.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр (синяя лента), уплотненный беззольной фильтробумажной массой, и промывают 2 %-ным раствором аммиака до отрицательной реакции на хлор-ионы (проба с азотнокислым серебром). Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, сушат, озоляют при температуре 300 °С и прокаливают при 900—1000 °С в течение 30 мин. Для ускорения озоления фильтр перед сушкой смачивают 3—5 каплями раствора азотнокислого аммония. Осадок пирофосфата магния охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

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

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю оксида кальция (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где T — титр 0,1 моль/дм^3 раствора марганцовокислого калия по оксиду кальция, равный 0,00280 г/см^3;

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

m — масса навески концентрата, г.

4.2. Массовую долю оксида магния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 0{,}3621 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка пирофосфата магния, г;

0,3621 — коэффициент пересчета пирофосфата магния на оксид магния;

m — масса навески концентрата, г.

4.3. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности P = 0,95 не должно превышать величины, указанной в таблице.

%

Массовая доля оксидов кальция или магния	Допускаемое расхождение между параллельными определениями	Допускаемое расхождение между результатами анализа
От 0,2 до 0,6	0,1	0,15
Св. 0,6 » 2	0,2	0,25
» 2 » 5	0,3	0,35

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения концентрата линий кальция 422,7 нм и магния 285,2 нм при введении растворов концентратов и стандартных растворов в пламя ацетилен-воздух. Свинцовый концентрат предварительно переводят в раствор кислотным разложением.

5.1. Аппаратура, реактивы и растворы

5.1.1. Для проведения анализа применяют:

спектрофотометр атомно-абсорбционный любой марки с источником излучения для кальция или магния;

воздух сжатый под давлением $2 \cdot 10^5$—$6 \cdot 10^5$ Па (5—6 атм.);

ацетилен в баллонах;

стаканы фторопластовые вместимостью 200 см^3;

кислоту соляную по ГОСТ 3118;

кислоту азотную по ГОСТ 4461;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484;

бром жидкий по ГОСТ 4109;

кальций углекислый по ГОСТ 4530;

магния окись по ГОСТ 4526;

лантана окись (хлористый или углекислый), раствор 5 г/дм^3; навеску хлористого, углекислого лантана или его окиси растворяют в 5—10 см^3 соляной кислоты, разбавляют до 1000 см^3 водой и

перемешивают. В растворе лантана определяют методом добавок массовую долю оксидов кальция и магния;

стандартный раствор оксида кальция А: углекислый кальций сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 1 часа, затем помещают в эксикатор. Из остывшего порошка углекислого кальция берут навеску массой 1,785 г, помещают в стеклянный стакан вместимостью 1000 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 1 мг оксида кальция;

стандартный раствор оксида магния Б: оксид магния прокаливают в муфеле при температуре 600—800 °С в течение 1 часа, затем помещают в эксикатор. Из остывшего порошка оксида магния берут навеску массой 1,0 г, помещают в стеклянный стакан, растворяют в 15 $см^3$ соляной кислоты при нагревании, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 1 мг оксида магния;

стандартный раствор Г: отбирают по 20 $см^3$ растворов А и Б, помещают в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Г содержит по 0,1 мг оксидов кальция и магния.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску свинцового концентрата массой 1,0000 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 200 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси соляной и фтористоводородной кислот (15:1), 10 $см^3$ азотной кислоты, 1—2 $см^3$ брома, закрывают крышкой из фторопласта и оставляют на бортике плиты в течение 30 мин, затем стакан ставят на плиту, отгоняют бром и выпаривают досуха. Приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. После этого приливают по 20 $см^3$ воды и соляной кислоты, нагревают до растворения солей, переводят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ раствора лантана, доводят до метки водой, перемешивают и переливают во фторопластовый стакан, в котором проводилось разложение. Стакан закрывают фторопластовой крышкой. Параллельно проводят контрольный опыт. Растворы контрольного опыта можно оставлять в стеклянных колбах, не переливая во фторопластовую посуду.

Для определения оксидов кальция и магния анализируемые стандартные растворы и растворы контрольного опыта распыляют в пламя ацетилен-воздух и измеряют величины поглощения линий кальция 422,7 и магния 285,2 нм. Используют два способа измерения поглощения в зависимости от модели прибора.

На спектрофотометрах, имеющих режим работы «концентрация», работают либо в режиме «концентрация», градуируя прибор по одному, двум или трем растворам для построения градуировочного графика, или в режиме «поглощение» методом «ограничивающих растворов», а также методом «трех эталонов». На остальных приборах работают в режиме «поглощение» одним из перечисленных выше методов. При работе в режиме «концентрация» на табло прибора получают результат в $мкг/см^3$, при использовании режима «поглощение» работают с записью на самопишущем потенциометре или со снятием показания по стрелочному или цифровому прибору. Метод «ограничивающих растворов» заключается в получении отсчетов для раствора пробы и двух растворов для построения градуировочного графика, один из которых дает больший, а другой — меньший отсчет по сравнению с отсчетом для раствора пробы.

Массовую долю оксида кальция или оксида магния определяют по градуировочному графику.

Из раствора концентрата можно также определить алюминий. Для этого аликвотную часть раствора 25 $см^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 1,5 $см^3$ раствора хлористого калия и 2 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

5.2.2. Готовят растворы для построения градуировочного графика, содержащие 2, 5, 10, 25, 50, 75 и 100 $мкг/см^3$ оксидов кальция и магния: в каждую из семи мерных колб вместимостью 200 $см^3$ переносят по одной из аликвотных частей: 4, 10, 20 $см^3$ раствора Г и по 5, 10, 15, 20 $см^3$ растворов А и Б. Затем во все колбы добавляют по 15 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки водой и перемешивают.

5.3. Обработка результатов

5.3.1 Если измерение проводилось с записью на самопишущем потенциометре, то линейкой измеряют высоту пиков в мм и строят градуировочный график в координатах: C — массовая доля оксида кальция или оксида магния в растворе в $мкг/см^3$ — L — высота пиков в мм.

При измерении поглощения линии кальция или магния по стрелочному или цифровому прибору градуировочный график строят в координатах: C — массовая доля оксида кальция или оксида магния в растворе в $мкг/см^3$ — N — показания стрелочного или цифрового прибора.

5.3.2. Массовую долю оксида кальция или оксида магния (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V}{m \cdot 1000} \cdot 100 ,$$

где m_1 — массовая доля оксида кальция или оксида магния в растворе пробы, мкг/см^3;

m_2 — массовая доля оксида кальция или оксида магния в растворе контрольного опыта, мкг/см^3;

V — объем мерной колбы, см^3;

m — масса навески пробы концентрата, мг;

1000 — коэффициент пересчета мг в мкг.

5.3.3. Допускаемое расхождение между результатами параллельных определений и допускаемое расхождение между результатами анализа при доверительной вероятности P = 0,95 не должно превышать величины, указанной в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Разд. 5. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

М.Г. Саюн, К.Ф. Гладышева, Р.Д. Коган, Р.А. Пестова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.08.78 № 2310

3. ВЗАМЕН ГОСТ 14047.12—71

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 1277—75	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1,5.1.1
ГОСТ 3760—79	2.1
ГОСТ 3772—74	2.1
ГОСТ 3773—72	2.1
ГОСТ 4109—79	5.1.1
ГОСТ 4204—77	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1,5.1.1
ГОСТ 4518—75	2.1
ГОСТ 4526—75	5.1.1
ГОСТ 4530—76	5.1.1
ГОСТ 5712—78	2.1
ГОСТ 6563—75	2.1
ГОСТ 10484—78	5.1.1
ГОСТ 10929—76	2.1
ГОСТ 14047.5—78	1а.1
ГОСТ 20490—75	2.1
ГОСТ 22867—77	2.1
ГОСТ 27329—87	1.1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июле 1984 г., июне 1989 г. (ИУС 11—84, 10—89)

Редактор *Т.С.Шеко*
Технический редактор *О.Н.Власова*
Корректор *В.С.Черная*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 12.04.99. Подписано в печать 12.05.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,67.
Тираж 126 экз. С 2213. Зак. 390.

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