

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР**

**РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ,  
АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ  
ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ**

**Методы определения окиси кальция и окиси магния**

Titanomagnetite ores, ironvanadium  
concentrates, agglomerates and pellets.  
Methods for determination of calcium  
oxide and magnesium oxide

**ГОСТ 18262.7—88**

**ОКСТУ 0720**

**Срок действия с 01.01.90  
до 01.01.2000**

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, концентраты, агломераты и окатыши железованадиевые и устанавливает комплексонометрический метод определения окиси кальция при массовой доле от 0,5 до 20 % и окиси магния от 1 до 15 % и атомно-абсорбционный метод определения окиси кальция при массовой доле от 0,5 до 20 % и окиси магния от 1 до 10 %.

### **1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

### **2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**

Метод основан на титровании кальция трилоном Б при pH 13 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и на титровании магния трилоном Б при pH 9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или на титровании магния в сумме с кальцием в присутствии индикатора эриохром черного Т.

#### **2.1. Аппаратура и реактивы**

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °C.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Прибор для фотоэлектрического титрования.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

## С. 2 ГОСТ 18262.7—88

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530.

Магний первичный по ГОСТ 804 (степень чистоты не менее 99,9 %).

Магния окись по ГОСТ 4526 или ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Железа окись по нормативно-технической документации.

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

Цинк по ГОСТ 3640 (степень чистоты не менее 99,9 %).

Смесь для сплавления, приготовленная следующим образом: тщательно перемешивают обезвоженный тетраборнокислый натрий и углекислый натрий в соотношении 1:4 и измельчают. Для сплавления проб, содержащих более 3 % двуокиси титана, 15 частей смеси для сплавления смешивают с одной частью окиси железа. Смесь хранят в закрытой банке.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, 1:4, 1:7, 1:50.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363 и раствор массовой концентрации 280 г/дм<sup>3</sup>. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой.

Триэтаноламин и разбавленный 1:2 и 1:4.

Буферный раствор (рН 10), приготовленный следующим образом: 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см<sup>3</sup> аммиака, разбавляют до 1 дм<sup>3</sup> водой и перемешивают.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Промывная жидкость, приготовленная следующим образом: 2 г гидроокиси калия и 5 см<sup>3</sup> триэтаноламина растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды.

Уротропин (гексаметилентетрамин), раствор массовой концентрации 250 г/дм<sup>3</sup>.

Натрия N,N-диэтилтиокарбамат, раствор массовой концентрации 20 г/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

Стандартные растворы кальция.

Раствор А, приготовленный следующим образом: 1,7850 г углекислого кальция, высущенного при (105±5) °С до постоянной мас-

сы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем добавляют по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до полного растворения навески. Раствор нагревают и кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 0,001 г окиси кальция.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,0005 г окиси кальция.

Стандартный раствор магния, приготовленный следующим образом: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 0,001 г окиси магния.

Стандартный раствор цинка, приготовленный следующим образом: 2,0000 г цинка растворяют при нагревании в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,002 г цинка.

Соль динатриевая этилендиамин N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, растворы с молярными концентрациями 0,01 и 0,025 моль/дм<sup>3</sup>, приготовленные следующим образом: 3,72 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности, разбавляют до 1 дм<sup>3</sup> водой и перемешивают.

Массовую концентрацию растворов трилона Б по стандартному раствору цинка устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 5 или 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора цинка, разбавляют водой до объема примерно 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого натрия, прибавляют 45—50 мг индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из красной в желтую.

Массовую концентрацию (С) раствора трилона Б, установленную по стандартному раствору цинка, в граммах окиси кальция (окиси магния) на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot K}{V - V_1},$$

— где *m* — масса цинка, софте ствующая аликвоте стандартного раствора цинка, г;

*V* — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора цинка, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$K=0,8579$  — коэффициент пересчета цинка на окись кальция;

$K=0,6166$  — коэффициент пересчета цинка на окись магния.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по стандартным растворам кальция и магния при титровании по варианту А (см. п. 2.2.1) устанавливают следующим образом.

В стакан для титрования помещают аликовты стандартных растворов кальция (А) и магния (в соответствии с предполагаемым содержанием их окисей в пробе), приливают 50 см<sup>3</sup> воды и 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1. Затем приливают 5 см<sup>3</sup> триэтаноламина, разбавленного 1:2, перемешивают, через 1—2 мин приливают 20 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия, перемешивают, разбавляют водой примерно до 140—150 см<sup>3</sup>, прибавляют индикатор кислотный хром темно-синий и титруют кальций раствором трилона Б на фотоэлектротитриметре или визуально, как указано в п. 2.2.1.2. Магний титруют после фильтрования раствора, как указано в п. 2.2.1.3.

Массовую концентрацию раствора трилона Б при титровании по варианту Б (см. п. 2.2.2) устанавливают по стандартному раствору кальция следующим образом. В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают аликовту стандартного раствора кальция А в соответствии с содержанием окиси кальция в пробе, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, 1—2 капли раствора индикатора малахитового зеленого, затем приливают раствор гидроокиси калия до обесцвечивания раствора и в избыток 10—15 см<sup>3</sup>. Затем прибавляют 0,1 г смеси индикаторов, перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода зеленовато-синей флуоресцирующей окраски раствора в чисто фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по стандартному раствору магния при титровании по варианту Б устанавливают следующим образом.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают аликовту стандартного раствора магния в соответствии с содержанием окиси магния в пробе, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, 20 см<sup>3</sup> буферного раствора (рН раствора ~ 10), прибавляют 50 мг индикатора зриохром черного Т, перемешивают и титруют раствором трилона Б до перехода винно-красной окраски раствора в синюю.

Массовую концентрацию ( $C$ ) раствора трилона Б, установленную по стандартным растворам кальция или магния, в граммах окиси кальция или окиси магния на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V - V_1},$$

где  $m$  — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая аликовоте стандартного раствора кальция или магния, г;

$V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного раствора кальция или магния, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция или магния в растворе контрольного опыта, см<sup>3</sup>.

Хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), индикатор, применяют в смеси с хлористым натрием в массовом соотношении 1:100 или раствор 0,01 г/см<sup>3</sup>: 1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> триэтаноламина, разбавленного 1:4.

Малахитовый зеленый, индикатор, 0,1 %-ный водный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, индикатор, применяют в смеси с хлористым натрием в массовом соотношении 1:100.

Тимолфталеин, индикатор.

Кальцинина динатриевая соль (флуорексон), индикатор.

Смесь индикаторов, приготовленная следующим образом: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в массовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

Эриохром черный Т, индикатор, применяют в смеси с хлористым калием в массовом соотношении 1:100.

Бумага индикаторная универсальная.

Гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1 %-ный раствор в 70 %-ном спиртовом растворе.

## 2.2. Проведение анализа

2.2.1. Вариант А. Определение окиси кальция и окиси магния на фоне сопутствующих элементов. Влияние железа, алюминия, титана и частично марганца устраниют добавлением триэтаноламина, связывающего их в прочные комплексы (при массовой доле окиси кальция и окиси магния более 1 %).

2.2.1.1. Навеску массой 0,1 г помещают в платиновый тигель, в который предварительно вносят 1 г смеси для сплавления, тщательно перемешивают, затем засыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при 950—1000 °С в течение 10 мин.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:7, и нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают водой.

Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки и перемешивают.

2.2.1.2. От полученного раствора или от раствора, подготовленного для определения двуокиси кремния фотометрическим методом

по ГОСТ 18262.5 п. 3.2.2, отбирают аликвоту 100 см<sup>3</sup> в стакан для титрования, приливают 5 см<sup>3</sup> триэтаноламина, разбавленного 1:2, перемешивают, выдерживают 1–2 мин, затем приливают 20 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси кальция, снова перемешивают и разбавляют водой до объема примерно 140–150 см<sup>3</sup>. Прибавляют 50 мг или 6–8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, перемешивают и титруют кальций раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,01 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> на фотоэлектротитриметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм, до полной остановки стрелки прибора или визуально до перехода розовой окраски раствора в сине-фиолетовую.

2.2.1.3. По окончании титрования кальция к раствору прибавляют 1–2 капли стандартного раствора кальция (раствор Б) для связывания избытка трилона Б.

После отстаивания раствора в течение 3–5 мин осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий фильтробумажную массу. После слияния всего раствора стакан два раза обмывают раствором промывной жидкости и 3–5 раз (в зависимости от количества осадка) промывают этой же жидкостью фильтр с осадком гидроокиси магния, выжидая каждый раз до полного стекания предыдущей порции промывной жидкости.

Осадок на фильтре растворяют в 50 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан, где проводилось определение кальция. Промывают фильтр несколько раз теплой водой, разбавляют фильтрат водой примерно до 120–150 см<sup>3</sup>, приливают 4 см<sup>3</sup> аммиака. Прибавляют 6–8 капель или 40–50 мг индикатора кислотного хром темно-синего, перемешивают и титруют магний раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,01 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> на фотоэлектротитриметре, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм, до полной остановки стрелки прибора или визуально до перехода розовой окраски в синюю.

2.2.2. Вариант Б. Определение окиси кальция (от 0,5 %) и окиси магния (от 1 %) после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроокисей и устранения влияния марганца, меди, цинка и свинца дигидрокарбаматом натрия.

2.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 15–20 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения. Окисляют азотной кислотой, прибавляя ее по каплям до прекращения всепенивания, и выпаривают раствор до удаления окислов азота. Прибавляют 1 см<sup>3</sup> перекиси водорода и выпаривают раствор до влажных солей. К остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты – вновь выпаривают до влажных солей. Затем растворяют соли в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты при нагревании, приливают 30–40 см<sup>3</sup> горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, углогенерный фильтробумажной мас-

сой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Стакан промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и такой же кислотой фильтр с остатком 3—4 раза, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °C. После охлаждения остаток в тигле смачивают водой, прибавляют 4—5 капель сенной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. К остатку прибавляют 1 г пироцерникоислого калия и сплавляют при 650—700 °C. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют в 40 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:4.

После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор присоединяют к основному раствору и выпаривают примерно до 120—130 см<sup>3</sup>.

2.2.2.2. Для определения окиси кальция и окиси магния может быть использован раствор, полученный после определения двуокиси кремния гравиметрическим методом по ГОСТ 18262.5.

Остаток после обработки фтористоводородной кислотой, полученный по п. 2.2.3, сплавляют с 1 г пироцерникоислого калия при 650—700 °C. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют в 40 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:1. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор присоединяют к фильтрату, полученному по п. 2.2.1 или 2.2.2. К объединенному раствору приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают примерно до 120—130 см<sup>3</sup>.

2.2.2.3. К охлажденному раствору, полученному по п. 2.2.2.1 или 2.2.2.2, приливают аммиак до начала выпадения осадка гидроксидов. Осадок растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, которую прибавляют медленно, по каплям. Затем приливают 20—25 см<sup>3</sup> раствора уротропина, нагревают до 90 °C, не доводя до кипения, и выдерживают при этой температуре 10—15 мин для коагуляции осадка. Раствор охлаждают и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают водой до метки и хорошо перемешивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.2.2.4. Для титрования кальция аликовту раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> воды. К раствору приливают 1—2 капли раствора индикатора малахитового зеленого (раствор приобретает светло-бирюзовую окраску), затем прибавляют раствор гидроокиси калия до обесцвечивания и в избыток 10—15 см<sup>3</sup> (pH = 13). К раствору прибавляют 0,1 г смеси индикаторов, перемешивают и титруют раствор-

ром трилона Б 0,01 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> до перехода зеленовато-синей флуоресцентной окраски раствора в чисто-фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции.

При содержании в растворе более 15 мг окиси кальция перед прибавлением раствора гидроокиси калия прибавляют из бюретки раствор трилона Б в количестве, заведомо меньшем необходимого (для предотвращения выпадения осадка гидроокиси кальция), и далее продолжают определение, как описано выше.

2.2.2.5. Для титрования суммы кальция и магния аликвоту фильтрата 50 см<sup>3</sup>, полученного по п. 2.2.2.3, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> воды и 10 см<sup>3</sup> аммиака.

Величина pH раствора должна быть равна 9—10. Контроль pH осуществляется по универсальной индикаторной бумаге; в случае установления более низкого значения pH следует увеличить количество аммиака. К раствору прибавляют 0,1 г индикатора эриохром черного Т, перемешивают и титруют раствором трилона Б (той же концентрации, как и для определения кальция) до изменения окраски раствора из винно-красной в синюю.

2.2.3. Для внесения поправки на наличие окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Нейтрализацию аммиаком раствора контрольного опыта в варианте Б проводят в присутствии 2—3 капель раствора индикатора гексаметоксицарнисного до обесцвечивания раствора.

### 2.3 Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю окиси кальция ( $X_{\text{CaO}}$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{\text{CaO}} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m} \text{,}$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси кальция, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в анализируемом растворе, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в растворе контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески высущенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.2. Массовую долю окиси магния ( $X_{\text{MgO}}$ ) в процентах при титровании по варианту А вычисляют по формуле

$$X_{\text{MgO}} = \frac{C(V - V_1) \cdot 100}{m} \text{,}$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси магния, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в анализируемом растворе, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование магния в растворе контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.3. Массовую долю окиси магния ( $X_{MgO}$ ) в процентах при титровании по варианту Б вычисляют по формуле

$$X_{MgO} = \frac{C(V_2 - V_1) \cdot 100}{m},$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора трилона Б по окиси магния, г/см<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы кальция и магния в анализируемом растворе за вычетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование суммы кальция и магния в растворе контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в анализируемом растворе за вычетом объема раствора трилона Б, израсходованного на титрование кальция в растворе контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для титрования, г.

2.3.4. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Массовая доля окиси кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,5 до 1 включ.	0,08
Св. 1 > 2 *	0,15
> 2 > 5 *	0,25
> 5 > 10 *	0,3
> 10 > 20 *	0,4

Таблица 2

Массовая доля окиси магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 1 до 2 включ.	0,2
Св. 2 > 5 *	0,3
> 5 > 10 *	0,4
> 10 > 15 *	0,5

### 3. АТОМНО-АБСОРБИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения кальция при длине волны 422,7 нм, магния при длине волны 285,2 нм. Для атомизации раствора используется пламя воздух-ацетилен. Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана.

#### 3.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кальция и магния.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530.

Магний первичный по ГОСТ 804 (степень чистоты не менее 99,9%).

Магния окись по ГОСТ 4526 или ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83 и раствор массовой концентрации 1 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий тетрабориокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетрабориокислый натрий постепенно нагревают до 400 °C и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

Смесь для сплавления, приготовленная следующим образом: прокаленный тетрабориокислый натрий смешивают с углекислым натрием в соотношении 1:4 и измельчают.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:50.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Лантана окись, раствор 100 г/дм<sup>3</sup> лантана: 29,25 г окис. лантана растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,1 г лантана.

Железо карбонильное, ос. ч.

Водорода перекись по ГОСТ 10929 и 10 %-ный раствор (V/V).

Фоновый раствор (для кислотного разложения пробы), приготовленный следующим образом: 10 г карбонильного железа растворяют в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вскипания. Раствор выпаривают до сиропообразного состояния, затем приливают 540 см<sup>3</sup> соляной кислоты, прибавляют 14,3 г углекислого натрия, предварительно растворенного в воде. Раствор нагревают для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до объема 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают.

Фоновый раствор (для щелочного сплавления), приготовленный следующим образом: 10 г карбонильного железа растворяют в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вскипания раствора, и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. Затем приливают 600 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 34,3 г углекислого натрия и 8,6 г тетрабориокислого натрия, предварительно растворенных в воде. Раствор нагревают для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до объема 1 дм<sup>3</sup> и перемешивают.

*Стандартные растворы кальция*

Раствор А готовят следующим образом: 1,7850 г углекислого кальция, предварительно высушенного при  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем по каплям раствор соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 0,001 г окиси кальция.

Раствор Б готовят следующим образом: 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>; доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,00005 г окиси кальция.

*Стандартные растворы магния*

Раствор А: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 0,001 г окиси магния.

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,000025 г окиси магния.

## 3.2. Проведение анализа

## 3.2.1. Кислотное разложение

3.2.1.1. Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения всепенивания. Затем приливают 1 см<sup>3</sup> перекиси водорода и выпаривают раствор до влажных солей. Остаток приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают до влажных солей. После охлаждения остатка добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см<sup>3</sup> горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Стакан промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, и таким же раствором кислоты промывают фильтр с остатком 3—4 раза, затем несколько раз стакан промывают горячей водой (основной раствор).

3.2.1.2. Фильтр с остатком переносят в платиновый тигель, сушат и прокаливают в муфельной печи при 500—600 °C. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при 400—500 °C. Остается в тигле сплавляют с 1 г углекислого натрия при 950—1000 °C. После охлаждения тигель с плутом помещают в стакан вместимо-

тью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:4. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 или 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

3.2.1.3. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты и далее продолжают, как указано в пп. 3.2.1.1 и 3.2.1.2.

### 3.2.2. Щелочное сплавление

3.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 2,5 г смеси для сплавления, засыпают сверху еще 0,5 г смеси и сплавляют при 950—1000 °C в течение 20 мин. Плав распределяют равномерно по стенкам вращением тигля. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют плав при нагревании. После растворения плава извлекают тигель из стакана и обмывают водой. Нагревают раствор до кипения, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 200 или 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. В случае необходимости фильтруют.

3.2.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе), растворяют в 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, окисляют азотной кислотой, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 3 г смеси для сплавления, предварительно растворенной в воде, и далее продолжают по п. 3.2.2.1.

### 3.2.3. Приготовление растворов и измерение абсорбции кальция и магния

В зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают аликовту раствора, полученного по п. 3.2.1 или 3.2.2, в соответствии с табл. 3, затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, соответствующий объем фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор распыляют в пламя воздух-ацетилен атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию кальция при длине волны 422,7 нм и магния при длине волны 285,2 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее полученных значений. После каждого раствора пробы распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

По найденному значению абсорбции раствора испытуемой пробы с учетом значения абсорбции раствора контрольного опыта на-

ходят содержание окиси кальция и окиси магния по градуировочному графику или по методу сравнения.

Таблица 3

Элемент	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см <sup>3</sup>	Аликвота, см <sup>3</sup>	Объем фонового раствора, см <sup>3</sup>
Кальций	От 0,5 до 1,0	200	25	7,0
	Св. 1,0 > 3,5	200	10	9,0
	> 3,5 > 7,0	200	5	9,5
	> 7,0 > 20,0	500	5	10,0
Магний	От 1,0 до 1,5	200	5	9,5
	Св. 1,5 > 3,5	200	2	10,0
	> 3,5 > 10,0	500	2	10,0

3.2.4. Для построения градуировочных графиков в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1; 2; 4; 6; 8 см<sup>3</sup> стандартного раствора магния (раствор Б), что соответствует 0,000025; 0,000050; 0,000100; 0,000150; 0,000200 г окиси магния, затем в те же колбы прибавляют 2, 5, 10, 15, 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора кальция (раствор Б), что соответствует 0,00010; 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,00100 г окиси кальция. Во все колбы приливают по 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, по 10 см<sup>3</sup> соответствующего фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию кальция и магния измеряют, как указано в п. 3.2.3.

Раствор шестой колбы, не содержащий стандартных растворов кальция и магния, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По найденным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им концентрациям окиси кальция и окиси магния строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые концентрации окислов элементов в пробах и в растворах для построения градуировочных графиков необходимо считать рекомендуемыми.

3.2.5. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают стандартные растворы кальция и магния (растворы Б) в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси кальция (окиси магния). Затем приливают по 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, по 10 см<sup>3</sup> соответствующего фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию растворов сравнения измеряют, как указано в п. 3.2.3.

### 3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю окиси кальция ( $X_{\text{CaO}}$ ) или окиси магния ( $X_{\text{MgO}}$ ) в процентах при расчете по градуировочному графику вычисляют по формуле

$$X_{\text{CaO}(\text{MgO})} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $m_1$  — масса окиси кальция (окиси магния) в объеме используемого для измерения раствора, найденная по градуировочному графику, г;

$m_1$  — масса навески высущенной пробы в объеме используемого для измерения раствора, г.

3.3.2. Массовую долю окиси кальция ( $X_{\text{CaO}}$ ) или окиси магния ( $X_{\text{MgO}}$ ) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_{\text{CaO}(\text{MgO})} = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m_1 \cdot A_1},$$

где  $m_1$  — масса окиси кальция (окиси магния) в растворе сравнения, г;

$A$  — значение абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта;

$m$  — масса навески высущенной пробы в объеме используемого для измерения раствора, г;

$A_1$  — значение абсорбции раствора сравнения за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

3.3.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величин, указанной в табл. 1 и 2.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

### ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина

**2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Го-  
сударственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88  
№ 4190**

3. Срок первой проверки — 1998 г.  
Периодичность проверки — 8 лет

4. ВЗАМЕН ГОСТ 18262.7-72 и ГОСТ 18262.20-76

**5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕН-  
ТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер разде- ла, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер разде- ла, пункта
ГОСТ 83-79	2.1, 3.1	ГОСТ 4530-76	2.1, 3.1
ГОСТ 199-78	2.1	ГОСТ 5457-73	3.1
ГОСТ 804-72	2.1, 3.1	ГОСТ 6363-75	2.1, 3.1
ГОСТ 3118-77	2.1, 3.1	ГОСТ 7172-76	2.1
ГОСТ 3640-79	2.1	ГОСТ 10484-78	2.1, 3.1
ГОСТ 3760-79	2.1	ГОСТ 10652-73	2.1
ГОСТ 3773-72	2.1	ГОСТ 10929-76	2.1, 3.1
ГОСТ 4199-76	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.0-88	
ГОСТ 4204-77	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.5-88	2.2.1.2;
ГОСТ 4233-77	2.1		2.2.2.2
ГОСТ 4234-77	2.1	ГОСТ 18300-87	2.1
ГОСТ 4461-77	2.1, 3.1	ГОСТ 24363-80	2.1
ГОСТ 1526-75	2.1, 3.1		