

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР**РУДЫ ХРОМОВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ****Методы определения оксида кальция и оксида магния**

Chromium ores and concentrates.

Methods for determination of calcium oxide
and magnesium oxide**ГОСТ 15848.11—90****(ИСО 5975—88)****ОКСТУ 0741****Срок действия с 01.01.92****до 01.01.2002**

Настоящий стандарт распространяется на хромовые руды и концентраты и устанавливает титриметрический комплексонометрический метод определения оксида кальция при массовой доле от 1 до 4,5 % и оксида магния от 3 до 35 % и атомно-абсорбционный метод определения оксида кальция при массовой доле от 0,1 до 4,5 % и оксида магния от 3 до 15 %.

Метод определения оксидов кальция и магния по международному стандарту ИСО 5975—88 указан в приложении.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 15848.0.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH 13 в присутствии индикатора флуорексона и титровании магния в сумме с кальцием при pH 9—10 в присутствии индикатора хромоген черного ET-00.

Навеску пробы разлагают в азотной и хлорной кислотах с последующим доплавлением нерастворимого остатка.

Основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хромила. Железо, титан, алюминий и остаточный хром отделяют уротропином. Марганец, никель, кобальт, медь, цинк и другие металлы отделяют в уротропиновом фильтрате диэтилдитинокарбаматом циния.

2.2. Аппаратура, реагенты и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:10, 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

Натрий тетраборнокислый 3-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия), обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °С и прогревают при указанной температуре в течение 2 ч.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для сплавления: смешивают 100 г углекислого натрия с 50 г тетраборнокислого натрия и 1 г азотнокислого калия. Смесь растирают в агатовой (яшмовой) ступке.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363 (гидроксид калия), раствор с массовой концентрацией 280 г/дм³. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой крышкой.

Гексаметиленететрамин (уротропин), растворы с массовой концентрацией 250 и 5 г/дм³.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный по ГОСТ 10652, суспензия с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:1.

Калий хлористый по ГОСТ 4234 (хлорид калия).

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773 (хлорид аммония).

Буферный раствор: 68 г хлористого аммония растворяют в 400 см³ воды, фильтруют, приливают 570 см³ раствора аммиака, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Магний первичный по ГОСТ 804.

Стандартный раствор магния: 0,6031 г магния растворяют в 40 см³ соляной кислоты (1:1) при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 0,001 г оксида магния.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652 (ЭДТА, комплексон (III)), раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³: 9,3 г трилана Б помещают в стакан вместимостью 400—500 см³, приливают 200—250 см³ воды и растворяют при нагревании до 50—60 °С. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мер-

шую колбу вместимостью 1000 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом соруде.

Массовую концентрацию раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ устанавливают по стандартному раствору магния. Аликовотную часть стандартного раствора магния 10—25 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250—500 см³, доливают водой до 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора, добавляют 0,1—0,15 г смеси индикатора хромоген черного ЕТ-00 с хлористым калием и медленно титруют (особенно в конце титрования) раствором трилона Б до перехода окраски из вишнево-красной в синюю. При титровании рекомендуется иметь для сравнения оттитрованный раствор.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_{MgO}) по оксиду магния в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C_{MgO} = \frac{m}{V},$$

где m — масса оксида магния в аликовотной части стандартного раствора магния, взятая для титрования, г;

V — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³), израсходованный на титрование стандартного раствора магния с учетом значения контрольного опыта, см³.

Раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³: точно отмеренный объем 250 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³ (C_{CaO}) по оксиду кальция в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C_{CaO} = C_{MgO} \cdot 1,3909 \cdot 0,5,$$

где C_{MgO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ по оксиду магния, г/см³);

1,3909 — коэффициент пересчета с оксида магния на оксид кальция;

0,5 — коэффициент, учитывающий разбавление раствора трилона Б (с молярной концентрацией от 0,025 до 0,0125 моль/дм³).

Малахитовый зеленый (индикатор), спиртовой раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Кальцеина динатриевая соль (флуорексон, индикатор), смесь хлористым калием в массовом соотношении 1:100.

Хромоген черный ЕТ-00 (индикатор), смесь с хлористым калием в массовом соотношении 1 : 100.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску хромовой руды или концентраты массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 5 см³ азотной и 50 см³ хлорной кислот. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты и еще 10–15 мин. Содержимое стакана охлаждают, обмывают его стенки и часовое стекло водой и вновь нагревают до начала выделения паров хлорной кислоты и еще 10–15 мин. Эту операцию повторяют до возможно более полного разложения навески. Основную массу хрома отгоняют в виде хлористого хромила. Для этого отодвигают часовое стекло и осторожно, по каплям, приливают по стенкам стакана соляную кислоту до прекращения выделения бурых паров хлористого хромила; хром при этом восстанавливается до трехвалентного. Стакан накрывают часовым стеклом и продолжают нагревание раствора до полного окисления хрома. Операцию отгонки хлористого хромила повторяют до удаления основной массы хрома (раствор должен стать почти бесцветным). Раствор охлаждают, приливают 100 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок промывают 8–10 раз горячей соляной кислотой (1 : 100) и 2–3 раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 400 см³ и сохраняют в качестве основного раствора. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 800–900 °C. Тигель охлаждают, смачивают несколькими каплями воды, приливают 3–5 капель серной кислоты (1 : 1), 5 см³ фтористоводородной кислоты, нагревают для удаления паров серной кислоты и прокаливают при 800–900 °C. Тигель охлаждают и остаток сплавляют с 1–2 г смеси для сплавления при 1000–1100 °C. Плав выщелачивают в 30–40 см³ горячей соляной кислоты (1 : 10) и раствор присоединяют к основному раствору, приливают 10 см³ соляной кислоты и упаривают до 70–80 см³.

Раствор охлаждают, нейтрализуют аммиаком до появления небольшого осадка гидроксидов. Осторожно, по каплям, приливают соляную кислоту до растворения осадка, 20–25 см³ раствора уротропина (250 г/дм³). Раствор с осадком выдерживают при 70–80 °C в течение 15–20 мин.

Осадок фильтруют на фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 250 см³ и промывают 8–10 раз теплым раствором уротропина (5 г/дм³). Фильтр с осадком отбрасывают. К охлажденному фильтрату приливают 10 см³ суспензии диэтилдитиокарбамата натрия, доливают до метки водой, энергично перемешивают.

ют и оставляют на 2–3 ч. Раствор фильтруют через два плотных сухих фильтра в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

2.3.2. Для определения массовой доли оксида кальция в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают аликовотную часть раствора 100 см³, нагревают до кипения и кипятят 5–10 мин. Раствор охлаждают, приливают 3–4 капли раствора малахитового зеленого, небольшими порциями, при перемешивании, раствор гидроксида калия до обесцвечивания раствора и 12–15 см³ в избыток. Прибавляют 0,1–0,15 г смеси индикатора флуорексона с хлористым калием и титруют раствором трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³) до исчезновения зеленой флуоресценции и появления розовой окраски раствора.

2.3.3. Для титрования суммы оксидов кальция и магния в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают аликовотную часть раствора 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора, прибавляют 0,1–0,15 г смеси индикатора хромоген черного ЕТ-00 с хлористым калием и медленно титруют раствором трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³) до перехода окраски раствора из вишнево-красной в синюю. При титровании рекомендуется иметь для сравнения оттитрованный раствор.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю оксида кальция (X_{CaO}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{\text{CaO}} = \frac{V_2 \cdot C_{\text{CaO}} \cdot 100}{m},$$

где V_2 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³), израсходованный на титрование кальция с учетом значения контрольного опыта, см³.

C_{CaO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³) по оксиду кальция, г/см³;

m — масса навески высушенной хромовой руды или концентраты, соответствующая аликовотной части раствора, взятой для титрования, г.

2.4.2. Массовую долю оксида магния (X_{MgO}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{\text{MgO}} = \frac{(V_3 - V_2 \cdot 0,5) \cdot C_{\text{MgO}} \cdot 100}{m},$$

где V_3 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³), израсходованный на титрование суммы кальция и магния с учетом значения контрольного опыта, см³;

V_2 — объем раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³), израсходованный на титрование кальция с учетом значения контрольного опыта, см³;

C_{MgO} — массовая концентрация раствора трилона Б (с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³) по оксиду магния, г/см³;

0,5 — коэффициент, учитывающий разбавление раствора трилона Б (с молярной концентрацией от 0,025 до 0,0125 моль/дм³);

m — масса навески высушенной хромовой руды или концентраты, соответствующая аликовотной части раствора, взятой для титрования, г.

2.4.3. 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 оксида кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,10 до 0,20	0,04
Св. 0,20 > 0,50	0,06
> 0,50 > 1,0	0,08
> 1,0 > 2,0	0,14
> 2,0 > 4,5	0,22

Таблица 2

Массовая доля оксида магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 3 до 10	0,4
Св. 10 > 20	0,5
> 20 > 35	0,6

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Метод основан на измерении поглощения резонансного излучения свободными атомами кальция (при длине волны 422,7 нм) или магния (при длине волны 285,2 нм), образующимися при распылении анализируемого раствора в пламени закиси азота-ацетилен или воздух-ацетилен. Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана (стриония).

3.2. Аппаратура, реагенты и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не ниже 1100 °С.

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Тигли стеклоуглеродные или алюмидовые.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Закись азота (динитрооксид).

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 (кислота хлороводородная) и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, плотностью 1,5 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484 (кислота фтороводородная).

Натрия перекись (пероксид натрия).

Натрий углекислый по ГОСТ 83 (карбонат натрия).

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 (тетраборат натрия) обезвоженный, как указано в п. 2.2.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217 (нитрат калия).

Смесь для сплавления приведена в п. 2.2.

Стронций хлористый по ГОСТ 4140 (хлорид стронция), раствор с массовой концентрацией 304 г/дм³. 1 см³ раствора содержит 0,1 г стронция.

Окись лантана (оксид лантана (III)), раствор с массовой концентрацией 117,2 г/дм³: 117,2 г оксида лантана растворяют в 200 см³ соляной кислоты, доливают до 1 дм³ водой и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,1 г лантана.

Фоновый раствор 1 (применяют при разложении навески пробы по варианту 1): 8,4 г смеси пероксида натрия и углекислого натрия в соотношении 2:1 сплавляют в стеклоуглеродном или алюмидовом тигле при 650—700 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ и выщелачивают в 50—100 см³ горячей воды. Приливают 120 см³ соляной кислоты (1:1), вынимают тигель и обмывают его горячей водой. Раствор нагревают до кипения и кипятят 1—3 мин, охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Фоновый раствор 2 (применяют при разложении навески пробы по варианту 2): 4 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 50—100 см³ горячей воды, 120 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Фоновый раствор 3 (применяют при разложении навески пробы по варианту 3): 8 г смеси для сплавления помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 50—100 см³ воды и 80 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530 (карбонат кальция), ос.ч.

Стандартные растворы кальция.

Раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, предварительно высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 100 см³ воды, затем по каплям 40 см³ соляной кислоты (1:1) и нагревают до растворения реактива. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г оксида кальция.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00004 г оксида кальция.

Стандартные растворы магния.

Раствор А, готовят по п. 2.2. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г оксида магния.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00004 г оксида магния.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Вариант 1

В стеклоуглеродный или алундовый тигель помещают 1,4 г пероксида натрия, навеску хромовой руды или концентрата массой 0,2 г, перемешивают, насыпают сверху 0,7 г углекислого натрия и сплавляют при 650—700 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ и плав выщелачивают 50 см³ воды при нагревании. После прекращения бурной реакции приливают 25 см³ соляной кислоты (1:1), нагревают до растворения осадка гидроксидов, вынимают тигель и обмывают его горячей водой. Раствор нагревают до кипения и кипятят 1—3 мин, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³.

При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % к раствору приливают 7,5 см³ раствора лантана (стронция), доливают до метки и перемешивают.

При массовой доле оксида кальция более 0,25 % и при определении магния раствор в колбе вместимостью 250 см³ доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора (см. табл. 3) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 3 см³ раствора лантана (стронция), 6 см³ соляной кислоты (1:1), доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор распыляют в пламя, указанное в табл. 3, атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию кальция при длине волны 422,7 нм и магния — 285,2 нм. Процесс измерения для каждого раствора проводят не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое абсорбции. При смене раствора систему распыления промывают водой до получения нулевого значения на шкале прибора.

Таблица 3

Массовая доля оксида кальция (магния), %	Аликвотная часть раствора, см ³	Концентрация оксида кальция (магния) в конечном объеме, г/см ³ 10 ⁻⁶	Тип горячей смеси
Оксид кальция			
От 0,1 до 0,3	Без аликвотирования	0,8—2,4	Закись азота-ацетилен
Св. 0,25 > 1,25	25	0,5—2,5	То же
Св. 1,25 до 4,5	5	0,5—1,8	»
> 1,0 > 4,5	10	0,8—3,6	Воздух-ацетилен
Оксид магния			
От 3 до 7	5	0,8—2,4	То же
Св. 5 > 15	2	0,8—2,4	»

Примечание. Первоначальный объем раствора — 250 см³. Конечный объем раствора при массовой доле оксида кальция от 0,1 до 0,3 % — 100 см³.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора контрольного опыта находят массовую концентрацию оксида кальция (оксида магния) по градуировочному графику методом сравнения или методом ограничивающих растворов.

Примечание. Если в партии проб берутся различные аликвотные части анализируемых растворов, для контрольного опыта допускается брать максимальную аликвотную часть и аликвотные части растворов проб доливать до максимальной раствором контрольного опыта.

3.3.2. Вариант 2

Масса навески пробы 0,2 г. Разложение навески материала, отгонку хрома и доплавление нерастворимого остатка проводят, как указано в п. 3.3.1. Затем приливают 5 см³ соляной кислоты, 100 см³ воды, нагревают до растворения солей, фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, мерную колбу вместимостью 250 см³. Остаток на фильтре промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:100), присоединяя промывную жидкость к фильтрату. Фильтрат сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помешают в платиновый тигель, вы-

сушивают, озоляют и прокаливают при 800—900 °С. Содержимое тигля охлаждают, приливают 3—5 капель серной кислоты (1:1), 5 см³ фтористоводородной кислоты, нагревают до удаления серной кислоты и прокаливают при 800—900 °С. Тигель охлаждают и остаток сплавляют с 1 г смеси для сплавления при 1000—1100 °С. Тигель охлаждают, плав выщелачивают в 15 см³ соляной кислоты (1:1) при нагревании, раствор присоединяют к основному раствору в мерной колбе вместимостью 250 см³ и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Вариант 3

Навеску хромовой руды или концентрат массой 0,2 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 1,5 г смеси для сплавления и насыпают сверху 0,5 г смеси. Тигель помещают в муфельную печь, нагретую до 600 °С, постепенно увеличивают температуру нагрева до 1000—1100 °С и выдерживают при этой температуре 1 ч. Тигель с остывшим плавом помещают в стакан вместимостью 200—300 см³, приливают 100 см³ горячей воды и оставляют до полного выщелачивания плава. Тигель извлекают из стакана, обмывают соляной кислотой (1:1), приливая в раствор 20 см³ соляной кислоты (1:1), и перемешивают до полного растворения осадка гидроксидов. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³. Анализ проводят, как указано в п. 3.3.

3.3.4. Для построения градуировочного графика при определении оксида кальция в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ раствора Б кальция, что соответствует массовым концентрациям оксида кальция 0; 0,0000004; 0,0000008; 0,0000016; 0,0000024; 0,0000032 и 0,000004 г/см³. В колбы приливают по 3 см³ раствора лантана (стронция).

При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % раствор доливают до метки соответствующим фоновым раствором и перемешивают. При массовой доле оксида кальция более 0,25 % в колбы приливают по 6 см³ соляной кислоты (1:1), соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликвотной части анализируемого раствора, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор, не содержащий стандартного раствора кальция, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

Абсорбцию кальция измеряют, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям абсорбции растворов с учетом абсорбции раствора контрольного опыта и массовым концентрациям оксида кальция строят градуировочный график.

3.3.5. Для построения градуировочного графика при определении оксида магния в мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 0; 2,5; 3,0; 5,0; 6,0; 7,0 и 8,0 см³ стандартного раствора Б магния, что соответствует массовым концентрациям оксида маг-

ния; 0, 0,000001; 0,0000012; 0,000002; 0,0000024; 0,0000028; 0,0000032 г/см³.

В колбы приливают по 3 см³ раствора лантана (стронция), 6 см³ соляной кислоты (1:1), соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликовтной части анализируемого раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор, не содержащий стандартного раствора магния, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

Абсорбцию магния измеряют, как указано в п. 3.3.1.

По найденным значениям абсорбции растворов с учетом абсорбции раствора контрольного опыта и массовым концентрациям оксида магния строят градуировочный график.

Приимечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, предполагаемые массовые концентрации оксидов кальция и магния в растворах проб и растворах для градуировочного графика следует считать рекомендуемыми.

3.3.6. При определении массовой доли оксида кальция (оксида магния) по методу сравнения в три мерные колбы вместимостью по 100 см³ приливают одинаковое количество стандартного раствора кальция (магния), соответствующее предполагаемой концентрации оксидов в измеряемом объеме раствора, и по 3 см³ раствора лантана (стронция). При массовой доле оксида кальция менее 0,3 % доливают до метки соответствующим фоновым раствором и перемешивают. При массовой доле кальция более 0,25 % и при определении оксида магния в колбы приливают соответствующий фоновый раствор в объеме, равном аликовтной части анализируемого раствора, 6 см³ соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Растворы, не содержащие стандартного раствора кальция (магния), служат растворами контрольного опыта для раствора сравнения.

Абсорбцию кальция (магния) измеряют, как указано в п. 3.3.1.

3.3.7. При определении массовой доли оксида кальция (магния) по методу ограничивающих растворов абсорбцию анализируемого раствора сравнивают с абсорбцией двух стандартных растворов, приготовленных по п. 3.3.5.

Концентрация одного раствора должна быть приблизительно на 10—20 % выше, а второго на 10—20 % ниже концентрации анализируемого раствора.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{CaO(MgO)}$) при использовании градуировочного графика вычисляют по формуле

$$X_{CaO(MgO)} = \frac{C \cdot V \cdot 10^3}{m},$$

где C — массовая концентрация анализируемого раствора по оксиду кальция (оксиду магния), найденная по градуированному графику в конечном объеме раствора, $\text{г}/\text{дм}^3$;

V — конечный объем раствора, см^3 ;

m — масса навески высущенной хромовой руды или концентраты в конечном объеме раствора, г.

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

$$X_{\text{CaO}(\text{MgO})} = \frac{C_1 \cdot V \cdot A - 100}{m \cdot A_1},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора сравнения по оксиду кальция (оксиду магния), $\text{г}/\text{см}^3$;

A — абсорбция анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта;

A_1 — абсорбция раствора сравнения с учетом величины абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта.

3.4.3. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{\text{CaO}(\text{MgO})}$) при использовании метода ограничивающих растворов вычисляют по формуле, указанной в п. 3.4.1.

Массовую концентрацию (C) вычисляют по формуле

$$C = C_2 + \frac{(C_3 - C_2) \cdot (A - A_2)}{A_3 - A_2},$$

где C_2 и C_3 — массовые концентрации стандартных растворов по оксиду кальция (оксиду магния) с более низкой и более высокой концентрациями, чем анализируемый раствор ($C_3 > C > C_2$), $\text{г}/\text{см}^3$;

A — абсорбция анализируемого раствора с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта;

A_2 и A_3 — абсорбция стандартных растворов (соответственно C_2 и C_3) с учетом абсорбции раствора соответствующего контрольного опыта.

Для интервала линейной зависимости абсорбции кальция (магния) от концентрации в растворе массовую долю оксида кальция (оксида магния) в процентах ($X_{\text{CaO}(\text{MgO})}$) допускается вычислять по формуле

$$X_{\text{CaO}(\text{MgO})} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

где X_1 и X_2 — массовые доли оксида кальция (оксида магния), рассчитанные по растворам сравнения с более низкой и более высокой концентрациями, чем в анализируемом растворе, %.

X_1 и X_2 вычисляют по формуле, указанной в п. 3.4.2.

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

РУДЫ ХРОМОВЫЕ. Определение содержаний кальция и магния титриметрическим методом с ЭДТА (ИСО 5975-88)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА для определения содержаний кальция и магния в хромовых рудах.

Метод применим к продуктам с содержанием кальция более 0,1 % (m/m) и магния более 3,0 % (m/m).

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно со стандартом ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629).

2. Ссылка

ГОСТ 15848.0 (ИСО 6629). Хромовые руды и концентраты. Методы химического анализа. Общие указания.

3. Сущность метода

Разложение навески пробы азотной и хлорной кислотами.

В случае трудноразлагаемых руд — отфильтровывание нерастворимого остатка, прокаливание, обработка фтористоводородной кислотой, сплавление с углекислым натрием и объединение раствора плава с основным раствором. Отделение основной массы хрома в виде хлористого хромила.

Отделение железа, титана, алюминия и марганца раствором аммиака в присутствии надсернокислого аммония.

Определение кальция в аликовете основного раствора титрованием стандартным титрованным раствором ЭДТА ($pH=12,5$), используя в качестве индикатора флуорексон.

Определение кальция и магния во второй аликовете основного раствора путем титрования стандартным титрованным раствором ЭДТА ($pH=10$), используя в качестве индикатора эриохром черный Т.

Расчет содержания магния по разности

4. Реактивы

- 4.1. Натрий углекислый, безводный
- 4.2. Калий хлористый.
- 4.3. Кислота азотная, $\rho=1,40$ g/cm^3 .
- 4.4. Кислота хлорная, $\rho=1,50$ g/cm^3 .
- 4.5. Кислота фтористоводородная, $\rho=1,19$ g/cm^3 .

- 4.6. Кислота фтористоводородная, $\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$, 40 %.
- 4.7. Аммиак водный, $\rho = 0,91 \text{ г/см}^3$.
- 4.8. Аммиак водный, разбавленный 1:100.
- 4.9. Спирт этиловый, ректифицированный.
- 4.10. Кислота хлористоводородная, разбавленная 1:3.
- 4.11. Кислота хлористоводородная, разбавленная 1:100.
- 4.12. Кислота серная, разбавленная 1:1.
- 4.13. Аммоний надсернокислый, 20 % (m/m) раствор.
- 4.14. Натрия гидроксид, 20 % (m/m) раствор.

Раствор готовят перед употреблением с использованием дистиллированной воды, предварительно прокипяченной в течение 30 мин и охлажденной.

4.15. Магний сернокислый, раствор 0,025 моль/дм³: 3,0093 г магния, предварительно высушенного при $(220 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы, растворяют в воде, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

- 4.16. Магний хлористый, раствор 0,025 моль/дм³.

0,6077 г спектрально чистого магния помещают в стакан вместимостью 400 см³ и небольшими порциями осторожно приливают 60—70 см³ раствора хлористоводородной кислоты (п. 4.10). Когда хлористый магний растворится полностью, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

- 4.17. Калий двухромовокислый, 0,5 % (m/m) раствор.

4.18. Даунатриевая соль этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА), титрованный раствор, c (ЭДТА) = 0,025 моль/дм³.

- 4.18.1. Приготовление раствора

9,3 г ЭДТА помещают в стакан вместимостью 400 см³, добавляют 250—300 см³ воды и нагревают до 50—60 °C для растворения ЭДТА. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, охлаждают, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полизтиленовой склянке.

- 4.18.2. Установление титра раствора

20 см³ раствора сернокислого магния (п. 4.16) или хлористого магния (п. 4.16) помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до 100 см³, приливают 30 см³ буферного раствора (п. 4.21), 2 см³ раствора двухромовокислого калия (п. 4.17) и 0,1—0,15 г смеси зриохрома черного Т с хлористым калием (п. 4.24). После добавления каждого реагента раствор тщательно перемешивают.

Раствор медленно титруют с раствором ЭДТА (п. 4.18.1) до изменения цвета от красного до голубого. При титровании рекомендуется использовать титрованный раствор.

Одновременно проводят контрольный опыт.

- 4.18.13. Обработка результатов

Массовую концентрацию (C_{Mg}) раствора ЭДТА, выраженную в граммах магния на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$C_{Mg} = \frac{m_1 \cdot 20}{V_1 - V_2} ,$$

где m_1 — масса магния в 1 см³ раствора сернокислого магния (п. 4.15) или хлористого магния (п. 4.16), г;

V_1 — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование, см³;

V_2 — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Массовую концентрацию (C_{Ca}) раствора ЭДТА, выраженную в граммах кальция на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$C_{Ca} = C_{Mg} \cdot 1,6485 ,$$

где 1,6485 — коэффициент пересчета магния на кальций.

4.19. ЭДТА, титрованный раствор, с (ЭДТА) = 0,0125 моль/дм³.

250 см³ раствора ЭДТА (п. 4.18) переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.20. ЭДТА, титрованный раствор, с (ЭДТА) = 0,005 моль/см³.

100 см³ раствора ЭДТА (п. 4.18) переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

4.21. Буферный раствор.

68 г хлористого аммония растворяют в 400 см³ воды, приливают 570 см³ раствора аммиака (п.4.7), разбавляют водой до 1000 см³ и перемешивают.

4.22. Малахитовый зеленый индикатор 4-4-(диметиламино)- α -фенилбензилиден-2,5-циклогексадиенилиден диметиламмония хлорид (C₂₈H₂₆ClN₂), цветовой индекс 42000, 0,2 % (m/m), спиртовый раствор.

4.23. Флуорексон, [(флуоресцени-2', 7-дилбис (метиленитрило) тетрауксусная кислота) (C₂₀H₂₆N₂O₁₃).

0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия (п. 4.2) и растирают в ступке.

4.24. Эриохром черный Т, индикатор, (натрий 3-гидрокси-4-[(1-гидрокси-2-нафтил)азо]-7-нитро-1-нафталенсульфонат) (C₂₀H₁₂N₂NaO₇S), цветовой индекс 14645.

0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия (п. 4.2) и растирают в ступке.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Фотоэлектротитриметр.

6. Выполнение определения

6.1. Навеска проб

В стакан вместимостью 250 см³ помещают навеску хромовой руды массой 0,25 г.

6.2. Разложение навески

6.2.1. Навеску (п. 6.1) увлажняют водой, добавляют 5 см³ азотной кислоты (п. 4.3) и 50 см³ хлорной кислоты (п. 4.4), закрывают часовым стеклом и нагревают до появления паров хлорной кислоты.

Раствор выдерживают 10—15 мин при температуре дымления хлорной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло водой и нагревают вновь до появления паров хлорной кислоты, продолжая нагрев в течение последующих 10—15 мин.

Процедуру повторяют до полного разложения навески.

6.2.2. В случае трудно разложимой руды к содержимому стакана добавляют 5—10 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.5), 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Отфильтровывают осадок через неплотный бумажный фильтр, содержащий небольшое количество беззольной бумажной массы. Осадок промывают на фильтре 10—12 раз хлористоводородной кислотой (п. 4.11) и объединяют промывные воды с основным фильтратом. Фильтрат оставляют в качестве основного раствора.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озолят и прокаливают при 800—900 °C.

Тигель с остатком охлаждают.

Остаток увлажняют несколькими каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты (п. 4.12), 2—3 см³ раствора фтористоводородной кислоты (п. 4.6), нагревают до полного удаления серной кислоты и прокаливают при 700—800 °C.

Содержимое тигля охлаждают.

Остаток сплавляют с 1—2 г углекислого натрия (п. 4.1) при 1000—1100 °С. Плав выплавляют при нагревании 20—30 см³ раствора хлористоводородной кислоты (п. 4.11) и объединяют раствор с основным раствором.

6.3. Приготовление анализируемого раствора

В обоих случаях (пп. 6.2.1 и 6.2.2) раствор выпаривают до появления паров хлористоводородной кислоты.

Удаляют часовое стекло и осторожно, по каплям, по стенкам стакана добавляют хлористоводородную кислоту (п. 4.5) до прекращения выделения коричневых паров хлористого хромила, при этом хром переходит в трехвалентную форму. Стакан закрывают часовым стеклом и продолжают нагревание до полного окисления хрома.

Отгонку хлористого хромила повторяют до удаления основной массы хрома (до получения почти бесцветного раствора).

Добавляют 5—7 см³ хлористоводородной кислоты (п. 4.5), 30—40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Содержимому стакана дают охладиться. Обмывают стекли стакана и часовое стекло водой.

Разбавляют раствор теплой водой до 80—100 см³, добавляют 5 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 4.13) и раствора аммиака (п. 4.7) до сохранения аммиачного запаха, затем добавляют 2—3 см³ в избыток. Нагревают раствор с осадком до разложения надсернокислого аммония. В случае исчезновения аммиачного запаха добавляют раствор аммиака (п. 4.7) до восстановления аммиачной плотности, после чего промывают горячим раствором аммиака (п. 4.8) 5—6 раз. Фильтрат с промывными водами сохраняют в качестве основного раствора. Осадок растворяют на фильтре 40—50 см³ нагретой хлористоводородной кислоты (п. 4.10), собирая фильтрат в стакан, в котором проводилось осаждение, фильтр промывают 10—12 раз нагретым хлористоводородной кислоты (п. 4.11). Добавляют 5 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 4.13) и раствора аммиака (п. 4.7) до выделения устойчивого запаха аммиака. Добавляют еще 2—3 см³ в избыток. Нагревают раствор с осадком до кипения и кипятят до разложения надсернокислого аммония. В случае исчезновения аммиачного запаха аммиака добавляют раствор аммиака (п. 4.7) до появления его устойчивого запаха.

После осаждения осадка отфильтровывают его на бумажный фильтр средней плотности. Промывают стакан и осадок 5—6 раз нагретым раствором аммиака (п. 4.8), полученный таким образом раствор добавляют к основному раствору.

Объединенный раствор выпаривают до 100—150 см³, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

6.4. Определение содержания кальция

100 см³ анализируемого раствора переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 3—4 капли спиртового раствора малахитового зеленого (п. 4.22) и при энергичном перемешивании небольшими порциями добавляют раствор гидроксида натрия (п. 4.14) до обесцвечивания раствора и затем еще 8—10 см³ в избыток. Разбавляют раствор водой до 200—250 см³, добавляют 0,1—0,15 г смеси флуорексона и хлористого калия (п. 4.23) и титруют раствором с ЭДТА (п. 4.20) визуально или с использованием фотоэлектротитриметра (п. 5.1) при содержании кальция от 0,1 до 1,0 % (m/m), раствором ЭДТА (п. 4.19) при содержании кальция выше 1,0 % (m/m), пока флуоресцирующий зеленый цвет раствора не изменится до оранжево-красного.

6.5. Определение суммарного содержания кальция и магния

Переводят 100 см³ анализируемого раствора (п. 6.3) в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 30 см³ буферного раствора (п. 4.21), 2 см³ раствора двухромовокислого кальция (п. 4.17), 100—150 см³ воды и 0,1—

—0,15 г смеси эриохрома черного Т с хлористым калием (п. 4.24). Раствор перемешивают и титруют ЭДТА (п. 4.18) до изменения цвета от красного до голубого. Для того чтобы правильно получить конечную точку, во время титрования рекомендуется сравнивать изменение цвета с наблюдавшимися в ранее титрованной пробе.

7. Обработка результатов

7.1. Расчет содержания кальция

Массовую долю кальция (X_{Ca}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Ca} = \frac{(V_3 - V_4) \cdot f \cdot C_{Ca} \cdot 100}{m_2} \cdot K,$$

где V_3 — объем стандартного титрованного раствора ЭДТА (п. 4.19 или 4.20), израсходованный на определение содержания кальция (п. 6.4), см³;

V_4 — объем титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19; 4.20), израсходованный на титрование соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

f — коэффициент пересчета концентрации 0,005 или 0,0125 моль/см³ раствора ЭДТА на концентрацию 0,025 моль/дм³; равен 0,2 в случае раствора ЭДТА концентрации 0,005 моль/дм³ и 0,5 — в случае раствора концентраций 0,0125 моль/дм³;

C_{Ca} — концентрация стандартного титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19; 4.20), выраженная в граммах кальция на 1 см³ и рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

m_2 — масса навески, соответствующая аликовте анализируемого раствора (п. 6.3), взятой для определения содержания кальция (п. 6.4);

K — коэффициент пересчета содержания кальция на содержание его в сухом материале.

7.2. Расчет содержания магния

Массовую долю магния (X_{Mg}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Mg} = \frac{[(V_5 - V_6) - (V_3 - V_4)] C_{Mg} \cdot f \cdot 100}{m_2} \cdot K,$$

где V_5 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), использованный для определения суммарного содержания кальция и магния, см³;

V_6 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), использованный для титрования соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

V_3 — объем титрованного раствора ЭДТА (пп. 4.19, 4.20), израсходованный на определение содержания кальция (п. 6.4), см³;

V_4 — объем титрованного раствора ЭДТА (п. 4.19 или 4.20), использованный для титрования соответствующего раствора контрольного опыта, см³;

f — коэффициент пересчета концентрации 0,005 или 0,0125 моль/дм³ раствора ЭДТА на концентрацию 0,025 моль/дм³; равен 0,2 в случае раствора ЭДТА концентрации 0,005 моль/дм³ и 0,5 — в случае раствора концентрации 0,0125 моль/дм³;

C_{Mg} — концентрация титрованного раствора ЭДТА (п. 4.18), выраженная в граммах магния на 1 см³ и рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

m_2 — масса навески, соответствующая аликовте анализируемого раствора (п. 6.3), взятая для определения суммарного содержания кальция (магния) (п. 6.5);

K — коэффициент пересчета содержания магния на его содержание в сухом материале.

7.3. Допускаемые расхождения результатов параллельных испытаний

7.3.1. Определение массовой доли кальция

Таблица 4

Массовая доля содержания кальция, %, (m/m)	Допускаемое расхождение, % (m/m)
От 0,1 до 0,2	0,03
Св. 0,2 > 0,4	0,04
> 0,4 > 0,8	0,06
> 0,8 > 1,6	0,10
> 1,6 > 3,2	0,16

7.3.2. Определение массовой доли магния

Таблица 5

Содержание магния, % (m/m)	Допускаемое расхождение, % (m/m)
От 3 до 6	0,25
Св. 6 > 12	0,30
> 12 >	0,35

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН Министерством metallurgии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Н. И. Стенина (руководитель темы), Н. В. Пенкина

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 29.12.90 № 3673

Приложение «Руды хромовые. Определения кальция и магния титриметрическим методом с ЕДТА» настоящего стандарта подготовлено на основе международного стандарта ИСО 5975—88

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15848.11-85

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83-79	2.2; 3.2
ГОСТ 804-72	2.2; 3.2
ГОСТ 3118-77	2.2; 3.2
ГОСТ 3760-79	2.2
ГОСТ 3773-72	2.2
ГОСТ 4140-74	3.2
ГОСТ 4199-76	2.2; 3.2
ГОСТ 4204-77	2.2
ГОСТ 4217-77	2.2; 3.2
ГОСТ 4234-77	2.2
ГОСТ 4461-77	2.2; 3.2
ГОСТ 4530-76	3.2
ГОСТ 5457-75	3.2
ГОСТ 6563-75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484-78	2.2; 3.2
ГОСТ 10652-73	2.2
ГОСТ 11125-84	2.2; 3.2
ГОСТ 14261-77	2.2; 3.2
ГОСТ 14262-78	2.2
ГОСТ 15848.0-90	1; приложение
ГОСТ 24363-80	2.2