

**ГОСТ 14657.3—96
(ИСО 6994—86)**

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

БОКСИТ

Метод определения оксида алюминия

Издание официальное

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
М и н с к**

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом 99 «Алюминий», Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (АО ВАМИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 6994—86 «Алюминиевые руды. Определение содержания алюминия. Титриметрический метод с ЭДТА»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 декабря 1997 г. № 415 межгосударственный стандарт ГОСТ 14657.3—96 (ИСО 6994—86) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 14657.3—78

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандартта России

БОКСИТ

Метод определения оксида алюминия

Баухайт.
Method for determination of aluminium oxide content

Дата введения 1999—01—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт распространяется на боксит и устанавливает титриметрический метод определения оксида алюминия при массовой доле от 30 % до 60 %.

Метод основан на определении алюминия комплексонометрическим титрованием. Определение производится обратным титрованием избытка трилона Б азотнокислым цинком с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. Титан и железо отделяют от алюминия в виде гидроксидов.

Титриметрический метод определения алюминия с этилен-диаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) в алюминиевых рудах при массовой доле оксида алюминия от 30 % до 60 % по ИСО 6994 приведен в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1381—73 Уротропин технический. Технические условия

ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640—94 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрий гидроксид. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4463—76 Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 11069—74 Алюминий первичный. Марки

ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа

ГОСТ 14657.2—96 (ИСО 6607—85) Боксит. Методы определения диоксида кремния

ГОСТ 14657.7—96 Боксит. Методы определения оксида кальция и оксида магния

3 Общие требования

Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 14657.0.

4 Аппаратура, реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118, растворы 1:1 и 1:3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Гексаметилентетрамин (уротропин) технический по ГОСТ 1381, растворы с массовой долей 0,5 и 25 %.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 20 %. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовом сосуде.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, насыщенный раствор.

Раствор буферный ацетатный (рН 5,5) : 250 г уксуснокислого натрия помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют в воде, приливают 20 см³ уксусной кислоты и доливают водой до метки.

Ксиленовый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %, свежеприготовленный.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069 в виде стружки. Стружку очищают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °C 3—4 мин и охлаждают в эксикаторе.

Стандартный раствор алюминия 0,05 моль/дм³: навеску алюминия с предварительно очищенной поверхностью массой 16,3491 г растворяют в 50 см³ раствора соляной кислоты 1:1 в стакане вместимостью 400 см³ при умеренном нагревании, наливая раствор кислоты порциями по 5 см³. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Цинк по ГОСТ 3640.

Стандартный раствор азотнокислого цинка, 0,05 моль/дм³ раствора: 3,2690 г цинка растворяют при нагревании в смеси 100 см³ воды и 15 см³ азотной кислоты. Раствор выпаривают до объема 5—10 см³, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Для определения поправочного коэффициента раствора азотнокислого цинка (K_1) 25 см³ стандартного раствора алюминия помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³ и доливают водой до объема 200 см³. Приливают 50 см³ раствора трилона Б и в присутствии 5—6 капель ксиленового оранжевого горячий раствор нейтрализуют аммиаком, приливая его по каплям до перехода окраски раствора в синий цвет. Затем подкисляют раствором соляной кислоты 1:1 до перехода окраски раствора в желтый цвет, добавляют 20 см³ буферного раствора и после кипячения в течение 3 мин и охлаждения титруют избыток трилона Б раствором азотнокислого цинка до перехода окраски раствора из желтой в розовую. Далее вытеснение трилона Б фтористым натрием и второе титрование проводят, как указано в 5.1.3.

Поправочный коэффициент 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка K_1 вычисляют по формуле

$$K_1 = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем стандартного раствора алюминия, см³;

V — объем 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, израсходованный на второе титрование, см³.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,05 моль/дм³ раствор: 18,61 г трилона Б растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Для определения поправочного коэффициента 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б по стандартному раствору азотнокислого цинка отбирают из бюретки 20 см³ раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 500 см³ и разбавляют водой до 200 см³. Прибавляют 5—6 капель ксиленового оранжевого и по каплям аммиак до синей окраски, которую устраниют добавлением по каплям раствора соляной кислоты 1:1. Затем в колбу приливают 20 см³ ацетатного буферного раствора и титруют раствором азотнокислого цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую.

Поправочный коэффициент 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б K_2 вычисляют по формуле

$$K_2 = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, см³;

V — объем раствора трилона Б, см³.

Допускается готовить раствор трилона Б из фиксанала.

5 Проведение анализа

5.1 При массовой доле оксида кальция менее 5 %

5.1.1 После определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2 от раствора отбирают аликвотную часть 100 см³ в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 5—6 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. К аликвотной части раствора, полученного после определения диоксида кремния гравиметрическим методом, приливают 50 см³ раствора трилона Б, а к аликвотной части раствора, полученного при определении диоксида кремния фотометрическим методом, приливают 25 см³ раствора трилона Б. Раствор кипятят 1—3 мин, осторожно приливают 50 см³ раствора гидроксида натрия, нагревают раствор, не доводя до кипения, до коагуляции осадка гидроксидов железа и титана. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают.

5.1.2 Раствор фильтруют через сухой неплотный фильтр в сухой стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 100—200 см³ щелочного раствора в коническую колбу вместимостью 500 см³, нагревают, добавляют 3—4 капли раствора ксиленового оранжевого и нейтрализуют раствор раствором соляной кислоты 1:1, прибавляя ее по каплям до перехода окраски раствора в желтый цвет. После нейтрализации к раствору прибавляют 20 см³ ацетатного буферного раствора, кипятят 2—3 мин, охлаждают, прибавляют еще 3—4 капли раствора ксиленового оранжевого и избыток трилона Б оттитровывают раствором азотнокислого цинка до изменения окраски раствора из желтой в розовую (первое титрование).

5.1.3 Окончание определения можно проводить также следующим образом: к оттитрованному по 5.1 раствору приливают 30 см³ раствора фтористого натрия, снова кипятят 3 мин и охлаждают. Оттитровывают освобожденный фтористым натрием трилон Б 0,05 моль/дм³ раствором азотнокислого цинка в присутствии нескольких капель ксиленового оранжевого до перехода окраски из желтой в розовую (второе титрование).

5.2 При массовой доле оксида кальция более 5 %

5.2.1 От раствора, полученного после определения диоксида кремния гравиметрическим или фотометрическим методом по ГОСТ 14657.2, отбирают аликвотную часть 100 см³ в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 5—6 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения осадка гидроксидов. Осадок растворяют раствором соляной кислоты 1:1, прибавляемой по каплям. К раствору прибавляют 0,5 г хлористого аммония, 25 см³ 25 % раствора уротропина, нагревают 20 мин для коагуляции осадка и фильтруют через плотный фильтр в коническую колбу вместимостью 500 см³. Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором уротропина с массовой долей 0,5 %, смывая этим раствором стенки стакана. Фильтрат, полученный после отделения полуторных оксидов, можно использовать для определения оксида кальция и оксида магния (при массовой доле этих элементов, превышающей 1 %), поступая, как указано в ГОСТ 14657.7.

5.2.2 Осадок смывают с фильтра стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 20 см³ горячего раствора соляной кислоты 1:3 и 3—4 раза горячей водой, собирая фильтрат в тот же стакан. Содержимое стакана нагревают до растворения осадка, после чего переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ раствора гидроксида натрия, нагретого до 80 °C. Стакан ополаскивают 3—4 раза горячей водой. Колбу с осадком помещают на баню и выдерживают 10 мин для коагуляции осадка. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Затем раствор фильтруют через сухой неплотный фильтр в сухой стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Отбирают 100—200 см³ фильтрата в коническую колбу вместимостью 500 см³, добавляют 30—50 см³ раствора трилона Б (в зависимости от отбираемой аликвотной части раствора), нагревают до кипения, добавляют 3—4 капли раствора ксиленового оранжевого и далее анализ ведут, как указано в 5.1.2—5.1.3.

6 Обработка результатов

6.1 Массовую долю оксида алюминия X_1 , %, определяемую по 5.1.2, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V \cdot K_2 \cdot K_3 - V_1) \cdot 0,00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где V — объем добавляемого 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б, см³;

K_3 — коэффициент, учитывающий количество трилона Б, содержащееся в титруемой аликвотной части раствора;

K_2 — поправочный коэффициент раствора трилона Б;

V_1 — объем 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, израсходованного на первое титрование;

0,00255 — массовая концентрация (титр) 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, выраженная в граммах оксида алюминия, г/см³;

V_2 — общий объем раствора, см³;

V_3 — объем мерной колбы, в которой производят отделение железа и титана, см³;

V_4 — объем аликовтной части раствора, отбираемого для отделения железа и титана, см³;

V_5 — объем аликовтной части раствора, отбираемого для определения алюминия, см³;

m — масса навески боксита, г.

6.2 Массовую долю оксида алюминия X_2 , %, определяемую по 5.1.2, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot K_1 \cdot 0,00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где V — объем 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, израсходованного на второе титрование по 5.1.2, см³;

K_1 — поправочный коэффициент 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка;

0,00255 — массовая концентрация (титр) 0,05 моль/дм³ раствора азотнокислого цинка, выраженная в граммах оксида алюминия, г/см³;

остальные обозначения — по 6.1.

6.3 Массовую долю оксида алюминия X_3 , %, определяемую по 5.2 с окончанием по 5.1.2, вычисляют по формуле 6.2, а с окончанием по 5.1.2 — вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V \cdot K_2 \cdot V_1) \cdot 0,00255 \cdot V_2 \cdot V_3 \cdot 100}{V_4 \cdot V_5 \cdot m},$$

где обозначения по 6.1.

6.4 Результаты анализа рассчитывают до второго и округляют до первого десятичного знака.

6.5 Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать 0,5 % абс., а результатов анализа — 0,8 % абс.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Титриметрический метод определения алюминия с ЭДТА (ИСО 6994—86)

A.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА определения алюминия в алюминиевых рудах.

Метод распространяется на руды с содержанием оксида алюминия (Al_2O_3) от 30 % до 60 %.

A.2 Ссылка

ИСО 8557—85 Алюминиевые руды. Определение гигроскопической влаги в лабораторных пробах. Гравиметрический метод

A.3 Сущность метода

Разложение навески одним из следующих способов:

а) обработкой смесью соляной, серной и азотной кислот

П р и м е ч а н и е — Метод рекомендуется для руд, содержащих гиббсит и (или) бемит, а также, если нерастворившийся остаток после удаления диоксида кремния составляет не более 1 % от массы навески;

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

П р и м е ч а н и е — Метод рекомендуется для руд, содержащих диаспор, а также, если остаток после удаления диоксида кремния составляет более 1 % от массы навески;

в) сплавлением со смесью карбоната натрия и тетрабората натрия с последующим растворением плава серной кислотой.

П р и м е ч а н и е — Метод подходит для всех типов руд.

Удаление диоксида кремния для получения отфильтрованного раствора, содержащего алюминий и другие элементы. Измерение аликвотной части раствора и осаждение алюминия и других элементов, кроме хрома, марганца и ванадия, с помощью бензоата аммония в кислом растворе. Фильтрация и растворение осадка бензоата в кислоте с последующим осаждением элементов, кроме алюминия, гидроксидом натрия.

Фильтрация осадка с последующим кислотным разложением, повторное осаждение гидроксидом натрия и фильтрация осажденного при этом алюминия. Добавление в избыток ЭДТА к объединенному фильтрату и определение содержания алюминия обратным титрованием избытка ЭДТА раствором сульфата цинка с использованием индикатора ксиленолового оранжевого.

A.4 Реактивы

Для анализа применяют только реактивы квалификации ч.д.а., дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

A.4.1 Пероксид натрия (Na_2O_2) порошкообразный.

П р и м е ч а н и е — Пероксид натрия хранят в сухом месте. Не допускается использовать реагент со следами агломерации.

A.4.2 Смесь карбоната натрия и тетрабората натрия. Тщательно смешивают безводный карбонат натрия (Na_2CO_3) и безводный тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) в отношении 3:1 (по массе).

A.4.3 Ацетат аммония, раствор 250 г/дм³. 250 г ацетата аммония растворяют в 900 см³ воды и устанавливают pH=6, добавляя ледянную уксусную кислоту ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$). Доводят раствор до объема 1 дм³.

A.4.4 Бензоат аммония, раствор 100 г/дм³

П р и м е ч а н и е — Для получения после нагрева прозрачного раствора может возникнуть необходимость добавить 5 см³ раствора амиака (A.4.6). Для удаления возможного осадка при необходимости отфильтровывают.

A.4.5 Гексаметилентетрамин (гексамин), раствор 250 г/дм³:

25 г гексаметилентетрамина растворяют в 70 см³ воды и доводят до объема 100 см³.

A.4.6 Раствор амиака ($\rho = 0,9 \text{ г/см}^3$), разбавленный 1:1.

A.4.7 Ледянная уксусная кислота ($\rho = 1,050 \text{ г/см}^3$).

A.4.8 Соляная кислота ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$), разбавленная 2:3.

A.4.9 Натрия гидроксид, раствор 160 г/дм³.

П р и м е ч а н и е — Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

A.4.10 Серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), разбавленная 1:1.

A.4.11 Серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), разбавленная 1:3.

A.4.12 Серная кислота ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$), разбавленная 1:9.

A.4.13 Фтористоводородная кислота, 40 %-ный раствор, ($\rho = 1,13 \text{ г/см}^3$).

A.4.14 Натрия сульфат ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), раствор 100 г/дм³.

A.4.15 Калия перманганат, раствор 1 г/дм³.

A.4.16 Смесь кислот.

В стакан вместимостью 1 дм³ вливают 225 см³ воды, осторожно перемешивая, добавляют 175 см³ серной кислоты ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$). Охлаждают до температуры окружающей среды и добавляют 150 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) и 50 см³ азотной кислоты ($\rho = 1,42 \text{ г/см}^3$).

Раствор готовят для каждой серии определений, неиспользованный раствор выливают.

A.4.17 Стандартный раствор алюминия.

1,00 г металлического алюминия (чистотой не менее 99,9 %), взвешенного с точностью до 0,0001 г, растворяют в 60 см³ раствора соляной кислоты (A.4.8), при необходимости нагревают. Охлаждают и доливают до объема 1 дм³ в мерной колбе.

Эквивалентную концентрацию стандартного раствора оксида алюминия a , г/дм³, рассчитывают по формуле

$$a = m_1 \cdot 1,8895 \cdot \frac{P}{100},$$

где m_1 — масса металлического алюминия, г;

P — чистота используемого алюминия, %.

A.4.18 Стандартный объемный раствор дигидрата соли этилендиаминететрауксусной кислоты (ЭДТА), приблизительно 0,05 моль/дм³ (18,6 г/дм³).

A.4.19 Стандартный раствор сульфата цинка ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 0,05 моль/дм³: 14,5 г сульфата цинка растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки и перемешивают.

A.4.19.1 Методика стандартизации.

A.4.19.1.1 Титрование раствора ЭДТА стандартным раствором сульфата цинка.

Пипеткой отбирают 50 см³ раствора ЭДТА (A.4.18) в стакан вместимостью 500 см³, добавляют 250 см³ воды. Добавляют 0,3 см³ индикатора метил-оранж (A.4.20) и, при необходимости, раствор амиака (A.4.6) по каплям до изменения окраски раствора на желтую. Добавляют 20 см³ раствора ацетата аммония (A.4.3) и устанавливают pH (5,7±0,1), используя раствор амиака (A.4.6) или ледяную уксусную кислоту (A.4.7). Добавляют 0,5 см³ индикатора ксиленолового оранжевого (A.4.21) и титруют до изменения окраски раствором сульфата цинка (A.4.19). Записывают объем (V_1).

A.4.19.1.2 Определение коэффициента эквивалентности раствора сульфата цинка.

Отбирают пипеткой 50 см³ (V_3) стандартного раствора алюминия (A.4.17) в стакан вместимостью 500 см³ и добавляют 200 см³ воды.

Добавляют с помощью пипетки 50 см³ раствора ЭДТА (A.4.18) и 0,3 см³ индикатора метил-оранж (A.4.20). Добавляют по каплям раствор амиака (A.4.6) до изменения окраски раствора.

Добавляют 20 см³ раствора ацетата аммония (A.4.3) и вещество, способствующее кипению. Кипятят 10 мин и охлаждают. Устанавливают pH (5,7±0,1), как указано в A.4.19.1.1. Добавляют 0,5 см³ индикатора ксиленолового оранжевого (A.4.21) и титруют до конечной точки раствором сульфата цинка (A.4.19). Записывают объем (V_2).

Коэффициент эквивалентности 1 см³ раствора сульфата цинка A вычисляют по формуле

$$A = \frac{V_3 \cdot a}{V_1 - V_2},$$

где a — масса оксида алюминия в 1 дм³ стандартного раствора (A.4.17), г.

A.4.20 Индикатор метиловый оранжевый, раствор 0,1 г/дм³.

A.4.21 Индикатор ксиленоловый оранжевый.

Раствор 1 г/дм³ готовят каждый месяц и хранят в сосуде из темного стекла.

A.5 Аппаратура

Стандартное лабораторное оборудование и указанное в A.5.1—A.5.6.

A.5.1 Чашечки из инертного материала и достаточного размера для помещения в них необходимого количества пробы слоем плотностью 5 мг/мм².

A.5.2 Сушильный шкаф, обеспечивающий температуру нагрева (105 ± 5) °C.

П р и м е ч а н и е — Шкаф должен быть проверен помещением в него обычного количества сушильных чашечек и измерением температуры около каждой чашечки для того, чтобы убедиться, что необходимая температура поддерживается по всему шкафу, а не только рядом с датчиком.

A.5.3 Тигли платиново-золотые (95/5) вместимостью приблизительно 25 см³ для разложения сплавлением по A.7.6.1.3.

A.5.4 Тигли циркониевые вместимостью 40 см³ для разложения спеканием по A.7.6.1.2.

ГОСТ 14657.3—96

A.5.5 Тигли платиновые.

A.5.6 Фильтровальная бумага.

A.5.6.1 Фильтровальная бумага средней плотности.

П р и м е ч а н и е — Пригодна фильтровальная бумага «Ватман» марки 540.

A.5.6.2 Быстрофильтрующая твердая и безольная бумага.

П р и м е ч а н и е — Пригодна бумага фильтровальная «Ватман» марки 541.

A.6 Отбор и подготовка проб

A.6.1 Отбор проб

Лабораторную пробу отбирают, измельчают и перемешивают на сите с размером ячеек 150 мкм согласно методикам, описанным в действующих стандартах.

A.6.2 Подготовка пробы

Отбирают приблизительно 10 г лабораторной пробы и помещают в чашечку (A.5.1). Равномерно распределяют пробу до получения слоя плотностью около 5 мг/мм². Оставляют пробу не менее чем на 2 ч для уравновешивания с лабораторной средой.

A.7 Проведение анализа

A.7.1 Количество определений

Анализ проводят на двух параллельных независимых пробах руды.

П р и м е ч а н и е — «Независимо» означает проведение анализа разными лаборантами или, в случае невозможности замены лаборантов, с перерывом между определениями.

A.7.2 Навеска

Приблизительно 1,0 г пробы, выдержанной на воздухе, взвешивают с точностью до 0,0001 г и записывают массу (*m*).

П р и м е ч а н и е — Для руд с массовой долей оксида алюминия более 55 % масса навески должна составлять 0,9 г.

A.7.3 Определение содержания гигроскопической влаги

Одновременно со взвешиванием навески подготавливают две навески для определения содержания гигроскопической влаги по методике, установленной в стандарте ИСО 8557.

A.7.4 Холостой опыт

Параллельно с разложением навески приготавливают раствор холостого опыта согласно методике разложения, но без навески. Если анализируют одновременно несколько образцов, то проводят один холостой опыт при условии, что опыт проводится по той же методике и с реагентами из тех же сосудов.

A.7.5 Контрольный опыт

Одновременно с анализом пробы проводят анализ стандартного образца с известной массовой долей в тех же условиях.

П р и м е ч а н и е — Стандартный образец должен быть того же типа руды, что и анализируемая пробы. Если свойства анализируемой пробы отличаются от стандартного образца, то он не может служить для контроля.

A.7.6 Подготовка анализируемого раствора

A.7.6.1 Разложение навески

Если для разложения навески используют кислотное разложение, то поступают, как описано в A.7.6.1.1. Если используют щелочное спекание, то поступают, как описано в A.7.6.1.2. Если используют сплавление, то поступают, как описано в A.7.6.1.3.

A.7.6.1.1 Кислотное разложение

Навеску (A.7.2) помещают в стакан вместимостью 400 см³. Смачивают водой и добавляют 60 см³ смеси кислот (A.4.16). Закрывают стакан и нагревают при температуре 80 °C до разложения навески (примечание 1).

После прекращения выделения бурых паров тщательно ополаскивают крышку и стенки стакана. Выпирают открытый раствор до появления густых паров серной кислоты. Закрывают крышкой и интенсивно нагревают в течение 60 мин на плитке при температуре (210 ± 10) °C (примечание 2).

П р и м е ч а н и я

1 В пробах с высоким содержанием железа (Fe₂O₃ более 15 %) начальный нагрев должен осуществляться значительно дольше.

2 Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 20 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г}/\text{см}^3$).

A.7.6.1.2 Разложение щелочным спеканием

Навеску (A.7.2) помещают в сухой циркониевый тигель (A.5.4), добавляют 10 г пероксида натрия (A.4.1) и сразу перемешивают сухим металлическим шпателем. Помещают в муфельную печь, обеспечивающую температуру нагрева 480—500 °C, на 45 мин. Вынимают тигель с содержимым из печи и нагревают на горелке до расплавления (около 30 с). Продолжают нагревание плава при перемешивании круговыми движениями так, чтобы общее время нагрева составило 2 мин.

Дают тиглю остить до температуры окружающей среды (для ускорения этого процесса можно использо-

вать металлическую плиту). Если нужно, очищают основание тигля, протерев его сухой фильтровальной бумагой. Помещают тигель на бок в стакан вместимостью 400 см³. Закрывают и осторожно добавляют в стакан 140 см³ серной кислоты (А.4.12). Добавляют 20 см³ серной кислоты (А.4.10) и растворяют содержимое тигля. Вынимают тигель из раствора, когда его содержимое полностью выщелачивается, и хорошо обмывают его, присоединяя промывные воды к основному раствору.

Тщательно обмывают крышку и стенки стакана. Выпаривают открытый раствор до появления густых паров серной кислоты. Закрывают стакан и интенсивно нагревают на плите 60 мин при температуре (210 ± 10) °C.

П р и м е ч а н и е — Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 10 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

A.7.6.1.3 *Разложение сплавлением*

Навеску (А.7.2) помещают в сухой платиново-золотой тигель (А.5.3) (примечание 1), добавляют 2 г смеси карбоната натрия и тетрабората натрия (А.4.2) и тщательно перемешивают сухим металлическим шпателем. Закрывают платиновой крышкой и помещают в печь, обеспечивающую температуру нагрева 480—500 °C, на 5 мин, затем в печь, обеспечивающую температуру нагрева 1000 °C, на 15 мин.

Дают тиглю остыть и помещают его на бок в стакан вместимостью 400 см³. Добавляют 70 см³ серной кислоты (А.4.11), закрывают и выщелачивают содержимое тигля. Тигель вынимают из раствора, когда его содержимое полностью растворится, и обмывают, присоединяя промывные воды к основному раствору.

Тщательно обмывают крышку и стенки стакана, выпаривают раствор в открытом стакане до появления густых паров серной кислоты. Полностью закрывают крышку и интенсивно нагревают на плите 60 мин при температуре (210 ± 10) °C (примечание 2).

П р и м е ч а н и я

1 Можно использовать платиновый тигель, но необходимо следить, чтобы расплав не вытекал за края тигля. Предпочтительно использовать платиновый тигель большего размера (например вместимостью 30 см³).

2 Температуру раствора определяют, сравнивая ее с температурой, которую показывает термометр, частично погруженный (на 10 мм) в другой химический сосуд, содержащий серную кислоту ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$).

A.7.6.2 *Растворение и фильтрование*

Охлаждают раствор, полученный по А.7.6.1.1, А.7.6.1.2 или А.7.6.1.3, до температуры окружающей среды, затем осторожно добавляют 130 см³ воды и нагревают при температуре 80—90 °C 40 мин, перемешивая содержимое до полного растворения солей. Добавляют небольшое количество массы из беззольной бумаги, не прекращая перемешивания, и отфильтровывают горячим через фильтровальную бумагу средней плотности (А.5.6.1), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см³. Ополаскивают стакан водой, очищают стенки стакана, используя стеклянную палочку с резиновым наконечником, и переносят осадок на фильтр. Промывают фильтр и осадок пять раз порциями горячей воды по 5—10 см³. Сохраняют фильтрат и промывную воду. Сохраняют фильтр и осадок и продолжают анализ согласно А.7.6.3.

A.7.6.3 *Обработка осадка*

Помещают фильтр и осадок, полученные по А.7.6.2, в предварительно прокаленный и взвешенный платиновый тигель. Высушивают, медленно прокаливают и озолят фильтровальную бумагу, увеличивая температуру муфельной печи до 600—700 °C в течение 30 мин.

Дают тиглю остыть и смачивают остаток несколькими каплями воды. Добавляют 5 капель раствора серной кислоты (А.4.10) и 8 см³ фтористоводородной кислоты (А.4.13). Осторожно выпаривают в вытяжном шкафу досуха, чтобы удалить диоксид кремния и серную кислоту. Слегка нагревают на низком пламени, затем нагревают до красного каления, дают тиглю остыть и взвешивают. Определяют массу остатка, чтобы проверить выполнение требований разд. 3.

Добавляют ($0,7 \pm 0,1$) г смеси (А.4.2). Плавят при температуре выше 1000 °C 4—5 мин в муфельной печи, быстро взбалтывают плав, затем опять ставят в печь на 1—2 мин.

П р и м е ч а н и е — Для полного разложения используют преимущественно газовую горелку.

Дают тиглю остыть, добавляют 10 см³ раствора серной кислоты (А.4.12), закрывают и нагревают до растворения плава. Добавляют раствор к сохраненному фильтрату (А.7.7.2) и промывают тигель водой. Охлаждают до температуры окружающей среды, разбавляют до метки водой и перемешивают. Это анализируемый раствор.

A.7.7 Определение содержания алюминия

Пипеткой отбирают 50 см³ анализируемого раствора и помещают в стакан вместимостью 500 см³. Доливают до объема 120 см³. Нагревают раствор до 90 °C и добавляют по каплям раствор перманганата калия (А.4.15) до получения пурпурной окраски не менее 10 с. Продолжают нагревать при температуре 90 °C 5 мин.

Охлаждают до температуры окружающей среды. С помощью pH-метра устанавливают pH (2,4 ± 0,1), добавляя раствор аммиака (А.4.6) и перемешивая раствор. Медленно добавляют 15 см³ раствора бензоата аммония (А.4.4) и 4 см³ раствора гексамина (А.4.3), нагревают при температуре 90 °C 30 мин, помешивая каждые 10 мин. Не допускают кипения, чтобы избежать образования пены. Охлаждают до температуры приблизительно 60 °C, отфильтровывают через быстро фильтрующую и беззольную бумагу (А.5.6.2) диаметром 11 см, фильтрат выкидывают.

П р и м е ч а н и е — Следует не допускать высыхания осадка на стенках и горловине химического стакана, немедленно промывая остатки, которые не были перенесены на фильтр. Очищают стекло с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником и оставляют остаток в химическом стакане. Промывка остатка на фильтре не требуется.

ГОСТ 14657.3—96

Добавляют 3 см³ раствора соляной кислоты (A.4.8) в исходный химический стакан и нагревают кислоту до растворения осадка, находящегося на стенках. С помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником удаляют со стенок и горловины стакана весь остаток алюминия, чтобы растворить его. Ополаскивают стакан и удаляют палочку. Смывают осадок на воронке водой в исходный стакан с водой так, чтобы фильтр остался в воронке, и помещают стакан под воронкой. Пипеткой вместимостью 2 см³ тщательно промывают фильтр и воронку, используя не более 12 см³ раствора теплой соляной кислоты (A.4.8), а затем горячую воду.

Выбрасывают фильтр и нагревают раствор при температуре 60 °С до растворения осадка. Помешивая, добавляют 25 см³ раствора гидроксида натрия (A.4.9) и продолжают нагрев при температуре 50—60 °С 10 мин, время от времени перемешивая. Фильтруют в химический стакан вместимостью 500 см³, содержащий 6 см³ раствора серной кислоты (A.4.10) через быстро фильтрующую твердую беззольную бумагу (A.5.6.2) диаметром 11 см. В фильтрат помешают мешалку и время от времени перемешивают кислоту и фильтрат. Промывают осадок в воронке раствором сульфата натрия (A.4.14), используя стеклянную палочку с резиновым наконечником для очистки стенок стакана, и промывают осадок и фильтр три раза промывным раствором сульфата натрия. Сохраняют фильтрат, содержащий алюминий. Он является запасным фильтратом.

В исходный стакан добавляют 3 см³ раствора соляной кислоты (A.4.8), накрывают стакан и нагревают кислоту для растворения остатков осадков на стенках. Смывают осадок из воронки в исходный стакан водой, стакан помещают под воронку с фильтром. Растворяют осадок на фильтре, тщательно промывая его 12 см³ горячего раствора соляной кислоты (A.4.8), а затем горячей водой. Выбрасывают фильтр и нагревают раствор до растворения осадка. Нагревают до температуры 50—60 °С, добавляют, перемешивая, 25 см³ раствора гидроксида натрия (A.4.9) и продолжают нагревать при температуре 50—60 °С 10 мин.

Отфильтровывают в стакан с запасным фильтратом через быстрофильтрующую твердую фильтровальную бумагу (A.5.6.2) диаметром 11 см. Осадок переносят на фильтр и несколько раз промывают раствором сульфата натрия (A.4.14).

Нагревают объединенный фильтрат до температуры 60—70 °С и добавляют пипеткой 50 см³ раствора ЭДТА (A.4.1). Добавляют 0,3 см³ индикатора метилового оранжевого (A.4.20) и нейтрализуют раствором аммиака (A.4.6) до образования оранжевой окраски. Добавляют 20 см³ раствора ацетата аммония (A.4.3), кипятят 10 мин и охлаждают. Устанавливают pH (5,7±0,1) раствором аммиака (A.4.6) или ледяной уксусной кислотой (A.4.7). Добавляют 0,5 см³ раствора индикатора ксиленолового-оранжевого (A.4.21) и титруют раствором сульфата цинка (A.4.19). Записывают объемы V и V_B анализируемого раствора и раствора холостого опыта соответственно.

A.8 Обработка результатов

A.8.1 Расчет содержания алюминия

Массовую долю оксида алюминия Al₂O₃, %, вычисляют по формуле

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{250 \cdot A \cdot (V_B - V)}{10 \cdot V_p \cdot m} \cdot K,$$

где A — коэффициент эквивалентности раствора сульфата цинка, полученный по А.4.19.1.2;

V_B — объем раствора сульфата цинка (A.4.19) для титрования раствора холостого опыта, см³;

V — объем раствора сульфата цинка (A.4.19) для титрования анализируемого раствора, см³;

V_p — объем аликвотной части, отобранной по А.7.7, см³;

m — масса навески, г;

K — переводной коэффициент, рассчитанный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - H},$$

где H — содержание гигроскопической влаги, определенное по ИСО 8557, %.

A.8.2 Обработка результатов

A.8.2.1 Точность

Запланированное испытание было проведено 10 странами с общим количеством лабораторий — 16. На каждой из 4 проб было проведено два определения. Были подсчитаны повторяемость, воспроизводимость, а также показатель воспроизводимости. Результаты представлены в таблице.

A.8.2.2 Критерии оценки правильности результатов анализа

Результат анализа пробы принимают, если результат анализа стандартного образца отличается от паспортного значения этого образца на величину, не превышающую индекс воспроизводимости S_W (межлабораторное отклонение) (см. таблицу), а расхождение между двумя результатами параллельных определений для анализируемой пробы не превышает 2,77 S_W (см. таблицу), где S_W — внутрилабораторное отклонение.

Таблица — Точность определения алюминия

Проба	Тип руды	Средняя массовая доля оксида алюминия, %	Составляющие стандартного отклонения		Индекс воспроизводимости $2S$
			S_W	S_B	
МТ/12/5	Гиббсит (19,5 % Fe ₂ O ₃)	46,62	0,131	0,212	0,50
МТ/12/12	Диаспор (21,7 % Fe ₂ O ₃ 4 % SiO ₂)	52,48	0,137	0,306	0,67
МТ/12/4	Смесь бемит/гиббсит	53,39	0,120	0,126	0,35
696*	Гиббсит	54,48	0,051	0,149	0,31

* Паспортная величина 54,5 %.

Если результат анализа стандартного образца находится за пределами индекса воспроизводимости, необходимо провести одновременно анализ одной анализируемой пробы, одного стандартного образца и одного холостого опыта. Результат анализа стандартного образца должен быть рассмотрен для принятия результата анализа анализируемой пробы, как указано выше.

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

Если расхождения результатов анализа пробы превышают $2,77 S_W$, необходимо провести дополнительный анализ одной анализируемой пробы, одного холостого опыта и одного стандартного образца руды того же типа. Принятие полученного дополнительного результата анализа анализируемой пробы должно зависеть в каждом случае от принятия результата анализа стандартного образца.

A.8.2.3 Расчет окончательного результата

За результат принимают среднеарифметическое значение принятых результатов анализа, рассчитанных с точностью до четвертого десятичного знака и округленных до второго десятичного знака следующим образом:

- 1) если цифра третьего десятичного знака меньше 5, ее отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения;
- 2) если цифра третьего десятичного знака 5, а четвертый десятичный знак любая цифра, кроме нуля, или если цифра третьего десятичного знака больше 5, цифру второго десятичного знака увеличивают на единицу;
- 3) если цифра третьего десятичного знака равна 5, а четвертый десятичный знак 0, цифру 5 отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения, если она 0, 2, 4, 6 или 8, и увеличивают на единицу, если она 1, 3, 5, 7 или 9.

A.9 Протокол испытаний

Протокол должен заключать следующие данные:

- 1) данные, необходимые для характеристики пробы;
- 2) ссылку на настоящий стандарт;
- 3) результаты анализа;
- 4) порядковый номер результатов;
- 5) любые данные, полученные в процессе анализа, и другие операции, не предусмотренные данным стандартом, которые могут оказывать влияние на полученные результаты.