

ИЗМЕНЕНИЯ, ВНЕСЕННЫЕ В ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ СССР

А. ГОРНОЕ ДЕЛО. ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Группа А39

Изменение № 1 ГОСТ 24937—81 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы определения окиси кальция и окиси магния

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 27.09.91 № 1518

Дата введения 01.04.92

Вводная часть Первый абзац дополнить словами «а также методы определения кальция и магния, указанные в приложениях 1 и 2»,

второй абзац исключить

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.2 «1.2 Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает предела Δ при соблюдении следующих условий

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений не превышает (при доверительной вероятности $P=0,95$) значение $d_2(d_3)$, воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не отличается от аттестованного более чем на допустимое значение σ (при доверительной вероятности $P=0,85$)

При невыполнении одного из вышеупомянутых условий проводят повторное определение. Если и при повторном определении требования к точности результатов не выполняются, результаты признают неверными, определение прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа

Расхождение между двумя средними результатами анализа, полученными в разных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать значение d_k (при доверительной вероятности $P=0,95$)»

Пункт 2.1.1. Исключить ссылки ГОСТ 5853—51, ГОСТ 10816—64

Пункт 2.3.1. Заменить ссылку ГОСТ 23581.1—79 на ГОСТ 22772.1—77

Пункты 2.3.5, 3.3.2 изложить в новой редакции «2.3.5. Нормы точности и нормативы контроля точности определения окиси кальция и окиси магния указаны в табл. 2 и 3

Т а б л и ц а 2

Массовая доля окиси кальция, %	Δ	d_3	d_2	d_k	σ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
Св. 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,009	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,024	0,031	0,025	0,030	0,016
» 0,2 » 0,5 »	0,07	0,08	0,07	0,08	0,04
» 0,5 » 1 »	0,10	0,12	0,10	0,12	0,06
» 1 » 2 »	0,14	0,18	0,15	0,18	0,09
» 2 » 5 »	0,19	0,24	0,20	0,24	0,12
» 5 » 10 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
» 10 » 20 »	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3

(Продолжение см. с. 22)

Таблица 3

Массовая доля окиси магния, %	Δ	d_2	d_2	d_k	σ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
Св 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,009	0,005
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,019	0,024	0,020	0,024	0,012
» 0,2 » 0,5 »	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03
» 0,5 » 0,1 »	0,10	0,12	0,10	0,12	0,06
» 1 » 2 »	0,14	0,18	0,15	0,18	0,09
» 2 » 5 »	0,19	0,24	0,20	0,24	0,12
» 5 » 7 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2

332 Нормы точности и нормативы контроля точности определения окиси кальция и окиси магния — по п 235»

Стандарт дополнить приложениями — 1, 2

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

ПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ (ИСО 7953—85)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает пламенный атомно абсорбционный метод определения массовой доли кальция и (или) магния в марганцевых рудах и концентратах

Метод применим к продуктам с массовой долей кальция от 0,01 до 15 % и магния от 0,01 до 4 %.

Настоящим стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 22772 0—77.

2. Ссылки

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги

ГОСТ 22772 0—77 Руды марганцевые, концентраты и агломераты Общие требования к методам химического анализа

3. Сущность метода

Разложение навески в соляной и азотной кислотах Отфильтровывание нерастворимого остатка после выпаривания и дегидратации, сохранение фильтра в качестве основного раствора

Озоление и прокаливание фильтра с остатком, обработка фтористо-водородной и серной кислотами. Сплавление со смесью для сплавления Растворение плава в соляной кислоте и объединение с основным раствором.

Распыление раствора в присутствии лантана в пламя закись азота—ацетилен для кальция и воздух—ацетилен для магния. Определение содержания кальция и магния по градуировочному графику.

Примечание Если для определения магния используется пламя закись азота—ацетилен, чувствительность падает примерно в три раза.

(Продолжение см с. 23)

4. Реактивы

Все стандартные растворы должны храниться в полиэтиленовых бутылках. Металлический марганец и магний очищают от окисных пленок обработкой разбавленной соляной кислотой, дистиллированной водой и ацетоном, затем сушат и взвешивают.

4.1. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

4.2. Кислота соляная (п. 4.1), разбавленная 1:1.

4.3. Кислота соляная (п. 4.1), разбавленная 1:50.

4.4. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

4.5. Кислота серная, ρ 1,84 г/см³, разбавленная 1:1.

4.6. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³.

4.7. Смесь для сплавления: углекислый калий и борную кислоту смешивают в соотношении 3:1.

4.8. Фоновый раствор

Растворяют 12,50 г марганца (чистота 99,95 %), 1,25 г железа (чистота >99,9 %), 18,75 г углекислого калия и 6,25 г борной кислоты при нагревании в 625 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и 25 см³ азотной кислоты (п. 4.4). Охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.9. Лантан хлористый, раствор, содержащий 100 г лантана на 1 дм³.

26,6 г хлористого лантана ($\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) растворяют в воде, разбавляют водой до 100 см³ и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 0,1 лантана.

4.10. Кальций, стандартный раствор 50 мг/дм³

2,4975 г углекислого кальция (высушенного при температуре 200 °С) растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, при нагревании. После полного растворения раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и перемешивают.

25 см³ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 50 мкг кальция.

4.11. Магний, стандартный раствор 25 мг/дм³

1,000 г магния (чистота 99,95 %) растворяют в 20 см³ соляной кислоты (п. 4.2) при нагревании. После полного растворения раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и перемешивают.

5 см³ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ этого раствора содержит 25 мкг магния.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Платиновый тигель

5.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр, снабженный воздушно-ацетиленовой горелкой и горелкой для пламени закись азота—ацетилен.

Используемый атомно-абсорбционный спектрофотометр следует считать пригодным, если он удовлетворяет следующим требованиям:

а) минимальная чувствительность — значение абсорбции градуировочного раствора с наивысшей концентрацией (п. 7.4) должна быть не менее 0,3;

б) линейность графика — наклон градуировочного графика, охватывающего верхние 20 % диапазона концентраций (выраженный через изменение атомной абсорбции), должен быть не менее 0,7 от величины наклона градуировочного графика, охватывающего нижние 20 % диапазона концентраций;

в) минимальная стабильность коэффициента вариации для величин абсорбции самого концентрированного градуировочного раствора и нулевого градуировочного раствора, вычисленные по отношению к среднему значению атомной

(Продолжение см. с. 24)

абсорбции концентрированного раствора, для достаточно большого числа параллельных измерений не должны превышать 1,5 и 5 % соответственно.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр рекомендуется предпочтительно присоединять к ленточному самописцу или цифровому считывающему устройству. Прибор должен быть пригоден для измерения атомной абсорбции при следующих длинах волн.

кальций — 422,7 нм;

магний — 285,2 нм.

6. Проба

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 16598—80.

7. Выполнение определения

Меры предосторожности. Во избежание возможного взрыва при зажигании и тушении пламени закись азота—ацетилен следует строго следовать инструкциям изготовителя прибора. При зажженном пламени всегда следует работать в защитных очках.

7.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 2 г.

7.2. Обработка навески

7.2.1. Разложение навески

Навеску пробы (п. 7.1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой и растворяют в 40 см³ соляной кислоты (п. 4.2) при нагревании. После растворения навески добавляют 2 см³ азотной кислоты (п. 4.4), кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха. Добавляют к сухому остатку 10 см³ соляной кислоты (п. 4.1) и снова выпаривают досуха. Сухой остаток выдерживают на плите при температуре 130 °С в течение 40—60 мин. После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты (п. 4.1), нагревают до растворения солей, добавляют 50—60 см³ горячей воды и фильтруют через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы (предварительно промытый горячей соляной кислотой (п. 4.3) и водой). Все прилипшие частицы осторожно оттирают с помощью палочки с резиновым наконечником или влажной фильтровальной бумагой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза соляной кислотой (п. 4.3) и несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

7.2.2. Обработка остатка

Помещают фильтр с остатком в платиновый тигель (п. 5.1), озоляют и прокалывают при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, смачивают остаток водой, добавляют 1 см³ серной кислоты (п. 4.5), 5—10 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.6) и выпаривают до прекращения выделения паров серного ангидрида. Остаток прокалывают при температуре от 400 до 500 °С. Охлаждают тигель, добавляют 2 г смеси для сплавления (п. 4.7) и сплавляют над горелкой Меккера или в муфельной печи до получения прозрачного плава (около 5 мин при температуре 1000 °С).

После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200 см³ добавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и нагревают до растворения плава. Вынимают тигель и обмывают его водой (объем раствора не должен превышать 50 см³).

Полученный раствор объединяют с основным раствором (п. 7.2.1).

Примечание. Если раствор окажется мутным, его фильтруют через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, предварительно промытый горячей соляной кислотой (п. 4.3) и водой.

7.2.3. Подготовка раствора для измерения абсорбции

Раствор, полученный в соответствии с п. 7.2.2, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Аликвоту полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 или 200 см³, прибавляют раствор лантана (п. 4.9) и фоновый раствор (п. 4.8) в соответствии с табл. 1 (см. с. 26), доводят до метки водой и перемешивают.

7.3. Контрольный опыт

Для приготовления раствора контрольного опыта навеску марганца массой 1 г (чистота 99,95 %) и навеску железа массой 0,10 г (чистота >99,9 %) помещают в стакан вместимостью 200 см³, добавляют 40 см³ соляной кислоты (п. 4.2) и проводят далее через все стадии анализа.

7.4. Подготовка растворов для градуировочного графика

7.4.1. Градуировочные растворы кальция и магния

Для подготовки растворов градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.10) и магния (п. 4.11) в соответствии с табл. 2 (см. с. 27), добавляют 5 см³ раствора хлористого лантана (п. 4.9), 20 см³ фонового раствора (п. 4.8), доводят водой до метки и перемешивают.

7.4.2. Нулевой градуировочный раствор

Помещают 20 см³ фонового раствора (п. 4.8) в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора хлористого лантана (п. 4.9), доводят водой до метки и перемешивают.

7.5. Градуировка и измерение

7.5.1. Настройка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Настраивают прибор, как указано в п. 5.2. Устанавливают длину волны для кальция — 422,7 нм или для магния — 285,2 нм до получения минимального значения абсорбции. После предварительного прогрева горелки в течение 10 мин регулируют подачу ацетилена и настраивают горелку с целью получения максимального значения абсорбции для градуировочного раствора с самой высокой концентрацией (п. 7.4.1).

Распыляют воду и градуировочный раствор до получения стабильных показаний, затем устанавливают нуль прибора по воде.

7.5.2. Спектрофотометрические измерения

Перед началом измерения снова проверяют установку прибора на нуль. Распыляют градуировочные растворы (п. 7.4.1) и анализируемые растворы (п. 7.2.3) в порядке возрастания значений абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта и нулевого градуировочного раствора (п. 7.4.2). При получении стабильного показания для каждого раствора записывают результат. После каждого анализируемого и градуировочного растворов распыляют воду до получения нулевого показания прибора. Измерение каждого раствора повторяют не менее двух раз.

При необходимости показания прибора для каждого градуировочного раствора преобразуют в величину абсорбции. Для каждого градуировочного раствора из полученной величины абсорбции вычитают среднее значение абсорбции раствора с нулевой концентрацией. Аналогично получают значение абсорбции для анализируемого раствора, вычитая среднее значение абсорбции раствора контрольного опыта.

Строят градуировочный график зависимости абсорбции градуировочных растворов относительно содержания кальция или магния в микрограммах на кубический сантиметр.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора находят содержание кальция или магния в микрограммах на кубический сантиметр по градуировочному графику.

8. Выражение результатов

8.1. Расчет

Массовую долю кальция или магния, выраженную в процентах, вычисляют по формуле

(Продолжение см. с. 26)

(Продолжение изменения к ГОСТ 24937—81)

Таблица 1

Руководство по подготовке анализируемого раствора

Элемент	Ожидаемая массовая доля элемента в пробе, %	Аликвота I, см ³	Разбавление аликвоты I, см ³	Аликвота II, см ³	Разбавление аликвоты II, см ³	Количество добавляемого раствора лантана (п 4,9), см ³	Количество добавляемого фонового раствора (п.4 8), см ³	Массовая доля элемента в растворе для измерения абсорбции, мкг/см ³
Кальций	От 0,01 до 0,1	50	100	—	—	5	0	От 0,5 до 5,0
	» 0,1 » 0,5	25	100	—	—	5	10	» 5,0 » 12,5
	» 0,5 » 2,5	10	200	—	—	10	36	» 2,5 » 12,5
	» 2,5 » 5,0	20	100	10	100	5	19	» 5,0 » 10,0
	» 5,0 » 15,0	20	200	20	200	10	38	» 5,0 » 15,0
Магний	От 0,01 до 0,02	50	100	—	—	5	0	От 0,5 до 1,0
	» 0,01 » 0,05	25	100	—	—	5	10	» 0,5 » 1,25
	» 0,05 » 0,2	10	100	—	—	5	16	» 0,5 » 2,0
	» 0,2 » 0,4	5	100	—	—	5	18	» 1,0 » 2,0
	» 0,4 » 1,0	20	100	10	100	5	19	» 0,8 » 2,0
	» 1,0 » 2,0	20	200	20	200	10	38	» 1,0 » 2,0
	» 2,0 » 4,0	20	200	10	200	10	39	» 1,0 » 2,0

(Продолжение см с. 27,

$$\frac{C \cdot V}{m \cdot 10^3} \cdot K,$$

где C — концентрация кальция или магния в растворе для измерения абсорбции, мг/см³,

V — объем раствора для измерения атомной абсорбции, см³;

m — масса навески пробы в растворе для измерения абсорбции, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция или магния на массовую долю его в сухом материале.

Таблица 2

Подготовка градуировочных растворов кальция и магния

Кальций, магний					
Ожидаемая массовая доля в пробе, %					
от 0,01 до 0,1		от 0,1 до 15		от 0,01 до 4	
Стандартный раствор 50 мг/дм ³ (п. 4.10), см ³	Массовая доля в градуировочном растворе, мг/см ³	Стандартный раствор 50 мг/дм ³ (п. 4.10), см ³	Массовая доля в градуировочном растворе, мг/см ³	Стандартный раствор 25 мг/дм ³ (п. 4.10), см ³	Массовая доля в градуировочном растворе, мг/см ³
1	0,5	2	1,0	2	0,5
2	1,0	4	2,0	3	0,75
3	1,5	6	3,0	4	1,0
6	3,0	10	5,0	6	1,5
10	5,0	20	10,0	8	2,0
		30	15,0		

Примечание. Поскольку линейность градуировочного графика может меняться в зависимости от чувствительности применяемого прибора, то с учетом критериев, приведенных в п. 5.2, для приборов с высокой чувствительностью можно брать аликвоты стандартных растворов кальция и магния меньше рекомендуемых в табл. 2 или использовать более разбавленные стандартные растворы.

8.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Массовая доля кальция, %	Допускаемые расхождения, %	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,01 до 0,10	0,007	0,006
» 0,10 » 0,25	0,03	0,025
» 0,25 » 0,50	0,08	0,07
» 0,50 » 1,0	0,12	0,10
» 1,0 » 2,0	0,17	0,15
» 2,0 » 5,0	0,25	0,20
» 5,0 » 8,0	0,35	0,30
» 8,0 » 15,0	0,45	0,40

(Продолжение см. с. 28)

Таблица 4

Массовая доля магния, %	Допускаемые расхождения, %	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
От 0,01 до 0,05	0,006	0,005
» 0,05 » 0,25	0,012	0,01
» 0,25 » 0,5	0,06	0,05
» 0,5 » 1,0	0,09	0,07
» 1,0 » 2,0	0,12	0,10
» 2,0 » 4,0	0,15	0,12

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ С ЭДТА (ИСО 6233—83)

1. Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод с ЭДТА для определения массовой доли кальция и магния в марганцевых рудах и концентратах. Метод применим к продуктам с массовой долей кальция и магния более 0,3 %.

Настоящим стандартом следует пользоваться совместно с ГОСТ 22772.0—77.

2. Ссылки

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Методы отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.

ГОСТ 22772.0—77 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа.

3. Сущность метода

Разложение навески соляной и азотной кислотами. Выделение кремния выпариванием раствора досуха. Растворение солей в соляной кислоте, отделение нерастворимого остатка фильтрованием и сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление фильтра, содержащего остаток, обработка его серной и фтористоводородной кислотами.

Сплавление остатка с углекислым натрием. Растворение плава в воде и фильтрование полученного раствора. Растворение осадка в соляной кислоте и объединение его с основным раствором.

Отделение бария в виде сульфата при массовой доле окиси бария более 1 %.

Отделение из основного раствора (после выделения сульфата бария или без него) мешающих элементов (железа, алюминия, марганца, меди, свинца и др.) гексометилентетрамино и диэтилдитиокарбаматом натрия.

Титрование кальция титрованным раствором ЭДТА при pH 13 и магния при pH 10 (после отделения его от кальция в виде гидроксида) с помощью фотоэлектротитриметра в присутствии индикатора эриохрома синего SE или визуальное титрование кальция титрованным раствором ЭДТА при pH 13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфталена и суммы кальция и магния при pH 10 в присутствии индикатора эриохрома черного Т.

4. Реактивы

4.1. Калий пиросерноокислый ($K_2S_2O_7$).

4.2. Натрий углекислый, безводный.

4.3. Аммиак, раствор, ρ 0,90 г/см³.4.4. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.4.5. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.4.6. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³.4.7. Кислота серная, ρ 1,84 г/см³, разбавленная 1:1.4.8. Кислота серная, раствор 2 моль/дм³.

4.9. Кислота соляная, разбавленная 1:1.

4.10. Кислота соляная, разбавленная 1:4.

4.11. Кислота соляная, разбавленная 1:50.

4.12. Калия гидроокись, раствор 200 г/дм³.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой крышкой.

4.13. Калия гидроокись, раствор 2 г/дм³.4.14. Натрия диэтилдитиокарбамат, раствор 100 г/дм³. Раствор готовят перед употреблением.4.15. Натрий углекислый, раствор 10 г/дм³.4.16. Сахароза ($C_{12}H_{22}O_{11}$), раствор 40 г/дм³.4.17. Гексометилентетрамин (уротропин) ($C_6H_{12}N_4$), раствор 100 г/дм³.4.18. Двунатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА), титрованный раствор 4,6 г/дм³.

4.18.1. Приготовление раствора

4,6 г ЭДТА растворяют при слабом нагревании в 100 см³ воды и фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.18.2. Стандартизация раствора

4.18.2.1. Стандартизация раствора в случае фотометрического титрования

В стакан вместимостью 250 см³ помещают аликвоты стандартного раствора кальция (п. 4.20) и стандартного раствора магния (п. 4.21), содержащие 4—5 мг указанных элементов, и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с пп. 7.5.1 и 7.5.2.1.

4.18.2.2. Стандартизация раствора в случае визуального титрования

Помещают аликвоту стандартного раствора кальция (п. 4.20), содержащую 4—5 мг кальция, в коническую колбу вместимостью 250 см³ и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с п. 7.5.3.Помещают аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.20) и магния (п. 4.21), содержащие 4—5 мг указанных элементов, в коническую колбу вместимостью 250 см³ и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18) в соответствии с п. 7.5.4.

4.18.3. Расчет

Массовую концентрацию (C) раствора ЭДТА, выраженную в граммах кальция или магния на кубический сантиметр раствора, вычисляют по формуле

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

где m — масса кальция или магния в аликвоте соответствующего стандартного раствора, г; V — объем раствора ЭДТА, израсходованный на титрование стандартного раствора кальция или магния, см³.4.19. Двунатриевая соль этилендиамина тетрауксусной кислоты (ЭДТА), раствор 2,3 г/см³.2,3 г ЭДТА растворяют при слабом нагревании в 100 см³ воды. Подготовку раствора и определение его концентрации проводят в соответствии с п. 4.18, отбирая аликвоты стандартных растворов кальция (п. 4.20) и магния (п. 4.21), содержащие 1—2 мг кальция и магния.4.20. Кальций, стандартный раствор, 1 г/дм³.

(Продолжение см. с. 30)

2,4975 г карбоната кальция, предварительно высушенного при 200 °С и охлажденного в эксикаторе, помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.10) и кипятят до удаления углекислого газа. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг кальция.

4.21. Магний, стандартный раствор, 1 г/дм³

1,0000 г магния (чистота 99,95 %) растворяют в 20 см³ соляной кислоты (п. 4.9) при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг магния.

4.22. Буферный раствор (рН 10)

Растворяют 35 г хлористого аммония в 20 см³ раствора аммиака (п. 4.3) и разбавляют водой до 500 см³.

4.23. Эрихром синий SE, индикатор

{динатрий 2-[5-хлор-2-гидроксифенил)азо]-4,5 дигидрокси-2,7-нафталинди-сульфонат} (C₁₆H₉ClN₂Na₂O₉S₂), С. 1. 16680, 0,5 % раствор

0,5 г эрихрома синего SE растворяют в воде в присутствии 2 г хлористого аммония и 10 см³ аммиака (п. 4.3), разбавляют водой до 100 см³.

4.24. Малахитовый зеленый, индикатор.

{4—[4-(диметиламино)-α-фенилбензилиден]-2,5-циклогексациненилиден} диметиламмония хлорид (C₂₃H₂₅ClN₂), С. 1 42000, 1 % водный раствор.

4.25. Эрихром черный Т индикатор

{натрий 3 гидроксид-4 [1 гидроксид-2-нафтил)азо]-7-нитро-1-нафталисульфонат} (C₂₀H₁₂N₃NaO₂S) С. 1. 14645, смешивают с хлористым калием в массовом отношении 1:100.

4.26. Смесь индикаторов

Смешивают флуорексон {флуоресцеин-2', 7'-диилбис (метилен-нитрило)} тетрауксусная кислота} (C₃₀H₂₆N₂O₁₃), тимолфталейн [(3,3-бис (4-гидрокси-5-изопропил-0-толил) фталид) (C₂₈H₃₀O₄) и хлористый калий в массовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

5. Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и

5.1. Фотоэлектротитриметр

6. Лабораторная проба

Отбор и подготовка проб — по ГОСТ 16598—80.

7. Выполнение определения

7.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 0,5—1 г в химический стакан вместимостью 250 см³.

7.2. Разложение навески пробы

Растворяют навеску пробы (п. 7.1) в 15—20 см³ соляной кислоты (п. 4.5) при нагревании. После окончания растворения прибавляют по каплям азотную кислоту (п. 4.4) до прекращения вспенивания раствора. Раствор выпаривают досуха, приливают к сухому остатку 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и снова выпаривают досуха. Затем выдерживают сухой остаток в течение 40—60 мин при 120—130 °С. К сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и умеренно нагревают в течение 3—5 мин до растворения растворимых солей. Затем добавляют 30—40 см³ горячей воды, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток на быстрофильтрующий фильтр, содержащий наибольшее количество фильтровальной массы. Промывают остаток

на фильтре 3—4 раза соляной кислотой (п. 4.11) и затем несколько раз горячей водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

7.3. Обработка остатка

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре от 500 до 600 °С. После охлаждения остаток смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), 5—7 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.6) и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре от 500 до 600 °С, охлаждают, прибавляют 1—2 г углекислого натрия (п. 4.2) и сплавляют при температуре от 900 до 1000 °С в течение 15—20 мин.

Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, прибавляют 50—60 см³ горячей воды и нагревают до полного разложения плава. Тигель удаляют из стакана, предварительно обмыв водой. Раствор кипятят 2—3 мин, затем фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз раствором углекислого натрия (п. 4.15). Фильтрат отбрасывают. Остаток на фильтре растворяют 10—15 см³ горячей соляной кислоты (п. 4.10). Промывают фильтр 3—4 раза горячей водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

7.4. Отделение сопутствующих элементов

7.4.1. Отделение сопутствующих элементов для руд, с массовой долей окиси бария не более 1 %

Выпаривают объединенный раствор (п. 7.3) до влажных солей. Растворяют соли в 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5), разбавляют до 40—50 см³ водой и перемешивают. К полученному раствору приливают раствор аммиака (п. 4.3) до начала выпадения осадка гидроокисей железа. Осадок сейчас же растворяют в соляной кислоте (п. 4.9), приливая ее по каплям, без избытка. Для нейтрализации раствора контрольного опыта прибавляют такое же количество аммиака, которое пошло на нейтрализацию раствора пробы.

К нейтрализованным растворам прибавляют 20—30 см³ раствора гексаметилентетрамина (п. 4.17) в зависимости от содержания железа, нагревают до 80—90 °С и выдерживают 15—20 мин на водяной бане или слабонагретой плите. Затем раствор охлаждают, переводят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют небольшое количество фильтробумажной массы и 80 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия (п. 4.14) и тщательно перемешивают до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Доливают раствор водой до метки и перемешивают.

После осаждения осадка раствор фильтруют через два сухих плотных фильтра в сухую коническую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Если помутнение раствора значительное, его оставляют на 1—2 ч, затем фильтруют еще раз через два плотных фильтра. Незначительное помутнение раствора, вызванное продуктами разложения диэтилдитиокарбамата натрия, не мешает дальнейшему определению кальция и магния.

7.4.2. Отделение сопутствующих элементов для руд, с массовой долей окиси бария более 1 %

К объединенному раствору (п. 7.3) прибавляют 5—10 см³ раствора серной кислоты (п. 4.7) и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.5) и снова выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют. Сухой остаток увлажняют соляной кислотой (п. 4.5), затем растворяют в 200 см³ горячей воды при нагревании.

Раствор охлаждают, нейтрализуют раствором аммиака (п. 4.3) до начала выпадения осадка гидроокисей железа, который осторожно растворяют соляной кислотой (п. 4.9), прибавляя ее по каплям при энергичном перемешивании. Затем добавляют избыток соляной кислоты (п. 4.9) не более 0,5—1 см³ на каждые 100 см³ раствора (рН раствора должна быть ~1,6). Раствор перемешивают и оставляют на 2—3 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают 2—3 раза серной кислотой

(Продолжение см. с. 32)

(п. 4.8) и 5—6 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют, а фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокавливают и сплавляют при температуре от 500 до 600 °С с 2—3 г пироксернокислого калия (п. 4.1). Тигель помещают в стакан вместимостью 250 см³ и плав выщелачивают в 100 см³ теплой воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), 2 см³ соляной кислоты (п. 4.5), кипятят 10—15 мин и оставляют стоять до полного охлаждения раствора. Осадок отфильтровывают на два плотных фильтра, уплотненных фильтробумажной массой, промывают 5—6 раз теплым раствором серной кислоты (п. 4.8) и затем 2—3 раза теплой водой. Осадок отбрасывают. Полученный фильтрат присоединяют к основному раствору, выпаривают объединенный раствор до объема 40—50 см³ и определение продолжают, как указано в п. 7.4.1. Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

7.5. Определение

7.5.1. Определение массовой доли кальция—фотометрическое титрование

Для определения кальция в стакан вместимостью 250 см³, входящий в гнездо фотоэлектротитриметра (п. 5.1), помещают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, содержащую 1—5 мг кальция.

Если необходимо, объем раствора доводят до 100 см³ водой, прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (п. 4.24), при этом раствор приобретает светло-бирюзовую окраску. Добавляют 5 см³ раствора сахарозы (п. 4.16), затем прибавляют раствор гидроокиси калия (п. 4.12) до обесцвечивания раствора и в избыток 10—15 см³ (рН раствора при этом должна быть 13). К полученному раствору прибавляют 5—6 капель индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют кальций раствором ЭДТА (п. 4.18 или п. 4.19 в зависимости от содержания кальция), на фотоэлектроколориметре (п. 5.1), применяя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм до полной остановки стрелки прибора.

7.5.2. Определение массовой доли магния — фотометрическое титрование

7.5.2.1. Определение магния для руд, в которых массовая доля магния соизмерима с массовой долей кальция.

Для определения магния используют аликвоту, в которой проводилось определение кальция. Осадок гидроокиси магния отфильтровывают на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Обмывают стенки стакана 2 раза раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Осадок гидроокиси магния на фильтре промывают 4—7 раз (в зависимости от содержания магния) раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Затем растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.11), собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось титрование кальция. Фильтр промывают 5—7 раз теплой водой. К раствору прибавляют 4 см³ раствора аммиака (п. 4.3), доводят объем раствора до 150 см³ (рН раствора должна быть 10). Затем прибавляют 3—4 капли индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют раствором ЭДТА (п. 4.18 или 4.19 в зависимости от содержания магния) на фотоэлектроколориметре (5.1), применяя светофильтр с максимумом светопропускания 610 нм до полной остановки стрелки прибора.

7.5.2.2. Определение магния для руд, в которых массовая доля магния значительно меньше массовой доли кальция.

Отбирают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п. 7.4, содержащую 1—5 мг магния, и создают условия для титрования кальция, как указано в п. 7.5.1. Не проводя титрование кальция, отфильтровывают осадок гидроокиси магния на фильтр, уплотненный фильтробумажной массой, промывают стакан и осадок 4—5 раз раствором гидроокиси калия (п. 4.13). Затем растворяют осадок в 50 см³ соляной кислоты (п. 4.11) и промывают фильтр 3—4 раза теплой водой. В полученном растворе вновь создают величину рН 13 (п. 7.5.1) раствором гидроокиси калия (п. 4.12), прибавляют 5—6 капель индикатора эриохрома синего SE (п. 4.23) и титруют оставшийся кальций раствором ЭДТА (п. 4.18). Затем осадок гидроокиси магния отфильтровывают и заканчивают определение магния, как указано в п. 7.5.2.1.

7.5.3. Определение массовой доли кальция — визуальное титрование

Для определения кальция в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают аликвоту раствора, полученного в соответствии с п 74, содержащую 1—5 мг кальция, прибавляют 100 см³ воды, 5 см³ раствора сахарозы (п 416). Прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого (п 424) раствор приобретает светло бирюзовую окраску, затем прибавляют раствор гидроксида калия (п 412) до обесцвечивания окраски и в избыток 10—15 см³ (рН раствора должна быть равна 13) К полученному раствору добавляют 40—50 мг смеси индикаторов (п 426), перемешивают и сразу же титруют раствором ЭДТА (п 418) до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зелено-вато-синей в чисто фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции Раствор может быть подсвечен снизу

754 Определение массовой доли суммы кальция и магния — визуальное титрование

Для определения суммы кальция и магния в коническую колбу вместимостью 250 см³ отбирают от раствора, полученного в соответствии с п 74, такую же аликвоту, как и для определения кальция, прибавляют 50 см³ воды, 10 см³ буферного раствора (п 422), 30—40 мг индикатора эрихрома черного Т (п 425), перемешивают и сразу же титруют раствором ЭДТА (п 418) до перехода окраски раствора из винно красной в синюю

8 Выражение результатов

81 Фотометрическое титрование

Массовую долю кальция и магния выраженную в процентах, вычисляют по формуле

$$\frac{C (V_0 - V_1) V_2}{V_3 m_0} K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах кальция или магния на см³ рассчитанная в соответствии с п 4183,

V_0 — объем раствора ЭДТА израсходованного на титрование кальция или магния в аликвоте анализируемого раствора, см³

V_1 — объем раствора ЭДТА израсходованного на титрование кальция или магния в аликвоте раствора контрольного опыта, см³,

V_2 — объем анализируемого раствора см³

V_3 — объем аликвоты анализируемого раствора, взятой для определения, см³,

m_0 — масса навески г

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция или магния на массовую долю их в сухом материале

82 Визуальное титрование

821 Массовую долю кальция, выраженную в процентах вычисляют по формуле

$$\frac{C (V_4 - V_5) V_2}{V_6 m_0} K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах кальция на см³, рассчитанная в соответствии с п 4183

V_4 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте анализируемого раствора, см³

V_5 — объем раствора ЭДТА израсходованного на титрование кальция в аликвоте раствора контрольного опыта, см³,

V_2 — объем анализируемого раствора см³,

V_6 — объем аликвоты анализируемого раствора взятой для определения, см³,

m_0 — масса навески г

K — коэффициент пересчета массовой доли кальция на массовую долю его в сухом материале

8.2.2. Массовую долю магния, выраженную в процентах, вычисляют по формуле

$$\frac{C \cdot (V_7 - V_8) \cdot V_2 \cdot 100}{V_6 \cdot m_0} \cdot K,$$

где C — массовая концентрация раствора ЭДТА, выраженная в граммах магния на см³, рассчитанная в соответствии с п. 4.18.3;

V_7 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы кальция и магния в аликвоте анализируемого раствора, за вычетом объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование суммы в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_8 — объем раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте анализируемого раствора, за вычетом объема раствора ЭДТА, израсходованного на титрование кальция в аликвоте раствора контрольного опыта, см³;

V_2 — объем анализируемого раствора, см³;

V_6 — объем аликвоты анализируемого раствора, взятой для определения, см³;

m_0 — масса навески, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли магния на массовую долю его в сухом материале.

8.3. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений приведены в табл. 1 и 2.

8.3.1. Определение массовой доли кальция

Таблица 1

Массовая доля кальция, %	Допускаемые расхождения	
	Два параллельных определения, %	Три параллельных определения, %
От 0,25 до 0,50	0,07	0,08
» 0,50 » 1,0	0,10	0,12
» 1,0 » 2,0	0,15	0,17
» 2,0 » 5,0	0,20	0,25
» 5,0 » 8,0	0,30	0,35
» 8,0 » 15,0	0,40	0,45

8.3.2. Определение массовой доли магния

Таблица 2

Массовая доля магния, %	Допускаемые расхождения	
	Два параллельных определения, %	Три параллельных определения, %
От 0,25 до 0,5	0,05	0,06
» 0,5 » 1,0	0,07	0,09
» 1,0 » 2,0	0,10	0,12
» 2,0 » 4,0	0,12	0,15

(ИУС № 12 1991 г.)