

РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ,  
АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИГОСТ  
23581.16-81  
(СТ СЭВ  
1200-78

Методы определения окиси кальция и окиси магния

Iron ores, concentrates, agglomerates and pellets,  
Methods for the determination of  
calcium oxide and magnesium oxideВзамен  
ГОСТ 12744-74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 февраля 1981 г. № 9188 срок действия установлен

с 01.01.1982 г.

до 01.07.1987 г. 97г

Несоблюдение стандарта преследуется по закону ИУС 2-87г

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает гравиметрический метод определения окиси кальция и окиси магния при массовой доле их от 1 до 30%, комплексонометрические методы при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 30% и атомно-абсорбционный метод при массовой доле окиси кальция от 0,015 до 20% и окиси магния от 0,015 до 10%.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 1200-78.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23581.0-80.

## 2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении кальция в виде оксалата после предварительного отделения мешающих компонентов аммиаком в присутствии окислителя и осаждении магния в виде двойной соли фосфата магния-аммония в фильтрате после отделения кальция с последующим прокаливанием до пирофосфата магния.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°C;

ртуть хлорную (сулему);

калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77;

кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

смесь для спекания: 10 г тонкоизмельченного углекислого натрия смешивают с 4 г щавелевой кислоты и 1 г азотнокислого калия;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4, 1:20 и 1:50;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77 и разбавленную 1:1;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и разбавленный 1:20, не содержащий карбонатов;

аммоний надсерникоксислый по ГОСТ 20478—75, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>, нейтрализованный аммиаком по индикатору метиловому оранжевому;

аммоний щавелевоксислый по ГОСТ 5712—78, растворы 40 г/дм<sup>3</sup> и 1 г/дм<sup>3</sup> (нейтрализованные аммиаком по индикатору метиловому оранжевому);

аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772—74, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>;

бром по ГОСТ 4109—79;

бромную воду, насыщенный раствор: 50 см<sup>3</sup> брома растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды;

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>: 1 г желатина помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 30—40 см<sup>3</sup> воды и выдерживают в течение 1 ч при комнатной температуре, периодически перемешивая стеклянной палочкой. Затем стакан с содержимым помещают в воду, нагретую до 60—70°C, и при перемешивании нагревают до растворения желатина, после чего доливают водой до объема 100 см<sup>3</sup> и вновь перемешивают. Раствор желатина без консервирующих средств пригоден в течение 1—2 сут; пригодность желатина устанавливают по образованию при взбалтывании устойчивой пены. Чтобы сохранить раствор желатина в течение 1—2 мес, прибавляют 0,1 г хлорной ртuti на каждые 100 см<sup>3</sup> раствора;

метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензолсульфокислый натрий) по ГОСТ 10816—64, индикатор, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>.

## 2.2. Проведение анализа

### 2.2.1. Разложение пробы спеканием

2.2.1.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 1 г (при массовой доле окиси кальция до 5%) или 0,5 г (при массовой доле окиси кальция свыше 5%) помещают в фарфоровый тигель с неповрежденной глазурью, смешивают с 3 или 1,5 г смеси для спекания до получения однородной по цвету массы.

Полученную смесь заворачивают в конденсаторную или папиросную бумагу. Ампулообразный кулечек помещают на двойную прокладку из беззольной увлажненной фильтровальной бумаги в платиновый тигель. Тигель с содержимым помещают в муфельную печь на дно опрокинутого фарфорового тигля (для предупреждения перегрева и приплавания нижней части спека) и выдерживают при 750—800°C в течение 15—20 мин. При спекании легкоплавких материалов не следует поднимать температуру печи выше 780°C.

После охлаждения спек, легко отделяющийся от тигля, переносят в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 10—15 см<sup>3</sup> горячей воды, перемешивают, накрывают стакан часовым стеклом и через несколько минут осторожно приливают 20—25 см<sup>3</sup> соляной кислоты. Содержимое стакана быстро нагревают до кипения и кипятят до полного растворения спека. Для материалов, содержащих барий, приливают 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор выпаривают до влажных солей, приливают 10—15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 1—2 см<sup>3</sup> раствора желатина, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Затем добавляют еще 1—2 см<sup>3</sup> раствора желатина, снова перемешивают и через 15—20 мин разбавляют теплой водой до 40—50 см<sup>3</sup>. В присутствии значительных количеств титана (более 1%) перед добавлением желатина прибавляют несколько капель перекиси водорода.

Через 10—15 мин осадок кремниевой кислоты количественно переносят на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>.

Стакан, в котором проводили выделение кремниевой кислоты, обмывают 3—4 раза теплой соляной кислотой, разбавленной 1:50. Такой же кислотой промывают 8—10 раз фильтр с осадком, затем 4—5 раз теплой водой. Полученный осадок можно использовать для определения двуокиси кремния по ГОСТ 23581.15—81. Фильтрат анализируют по п. 2.2.3.

### 2.2.2. Кислотное разложение пробы

2.2.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 1 г (при массовой доле окиси кальция до 5%) или 0,5 г

(при массовой доле окиси кальция свыше 5%) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, добавляемой по каплям. Для материалов, содержащих барий, приливают 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1. Затем выпаривают раствор досуха. К остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, вновь выпаривают досуха и выдерживают при температуре от 120 до 130°C в течение 40—60 мин. После охлаждения остатка добавляют 10—15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см<sup>3</sup> горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>.

Стакан, в котором проводилось выделение кремниевой кислоты, обмывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, такой же кислотой промывают 3—4 раза фильтр с осадком, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 500—600°C. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и слегка прокаливают при 400—500°C. Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г углекислого натрия или углекислого натрия-калия при 950—1000°C. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 50—60 см<sup>3</sup> горячей воды и нагревают до выщелачивания плава. Раствор кипятят и фильтруют через фильтр средней плотности, уплотненной фильтробумажной массой. Осадок на фильтре промывают 3—5 раз раствором углекислого натрия или углекислого калия-натрия 1 г/дм<sup>3</sup>. Фильтрат и промывной раствор отбрасывают.

Промытый осадок растворяют в 10—15 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:4, затем фильтр промывают 3—4 раза горячей водой. Полученный раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

2.2.3. Раствор, полученный по пп. 2.2.1 или 2.2.2, объем которого не должен превышать 100—150 см<sup>3</sup>, нагревают до кипения, приливают 5—10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нейтрализуют аммиаком до появления слабого, но устойчивого осадка в виде мути, который растворяют в соляной кислоте, приливая ее по каплям.

В прозрачный раствор приливают 5—10 см<sup>3</sup> раствора надсернического аммония или 50 см<sup>3</sup> бромной воды и раствор аммиака до появления отчетливого запаха. Раствор кипятят 1—2 мин для полной коагуляции осадка, наблюдая, чтобы в процессе кипячения все время был избыток аммиака.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячим раствором хлористого аммония, растворяют в 30—40 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:4, содержащей 10 капель перекиси водорода, собирая раствор в стакан, где проводилось осаждение. Фильтр промывают 3—4 раза соляной кислотой, разбавленной 1:20, и 4—5 раз горячей водой. Раствор нагревают до кипения и повторяют осаждение аммиаком в присутствии надсернистого аммония или бромной воды, как описано выше. Промытый фильтр с осадком гидрооксидом отбрасывают, фильтрат присоединяют к раствору в стакане вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Затем раствор нейтрализуют соляной кислотой по индикатору метиловому оранжевому, приливают 5 см<sup>3</sup> кислоты в избыток и выпаривают до объема 150—200 см<sup>3</sup>. К горячему раствору приливают 30—40 см<sup>3</sup> раствора щавелевокислого аммония 40 г/дм<sup>3</sup> и медленно нейтрализуют аммиаком по индикатору метиловому оранжевому, добавляя 4—6 капель в избыток. Раствор кипятят 1—2 мин и оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, промывают 2—3 раза стакан и 3—4 раза фильтр с осадком теплым раствором щавелевокислого аммония 1 г/дм<sup>3</sup>. Фильтрат сохраняют.

Осадок щавелевокислого кальция растворяют на фильтре в 20 см<sup>3</sup> теплой соляной кислоты, разбавленной 1:1. Фильтрат отбирают в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр 8—10 раз горячей водой. Раствор нагревают до кипения и повторяют осаждение кальция, как описано выше, приливая 15—20 см<sup>3</sup> кипящего раствора щавелевокислого аммония 40 г/дм<sup>3</sup>, и оставляют на 3—4 ч.

Осадок отфильтровывают на плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают 8—10 раз раствором щавелевокислого аммония 1 г/дм<sup>3</sup>. Фильтр с осадком щавелевокислого кальция помещают в предварительно взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокалывают в муфельной печи при 1000—1100°C в течение 1 ч. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы.

2.2.4. Фильтраты после осаждения и пересаживания кальция объединяют, помещая в стакан вместимостью 500 см<sup>3</sup>, выпаривают до получения влажных солей, приливают 30—50 см<sup>3</sup> азотной кислоты и, накрыв стакан часовым стеклом, нагревают до начала бурного выделения газов. Нагревание раствора прекращают до окончания бурной реакции и вновь нагревают до тех пор, пока не прекратится вспенивание. Затем снимают часовое стекло и раствор выпаривают досуха. К остатку приливают 30 см<sup>3</sup> азотной кислоты и вновь выпаривают досуха.

Обработку азотной кислотой повторяют до полного разрушения аммонийных солей. К сухому остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают до растворения солей, охлаждают и приливают воды до объема раствора 150—200 см<sup>3</sup>. К раствору приливают 20—25 см<sup>3</sup> раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, 2—3 капли индикатора метилового оранжевого и при энергичном перемешивании нейтрализуют аммиаком, приливая его в избыток по 10 см<sup>3</sup> на каждые 100 см<sup>3</sup> раствора. Если осадок начинает появляться еще в кислой среде, то аммиак прибавляют по каплям в интервалом 10—20 с. Затем раствор энергично перемешивают стеклянной палочкой в течение 1 мин и оставляют на 12 ч. Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают стакан 2—3 раза и фильтр 3—4 раза раствором аммиака, разбавленным 1:20. Осадок на фильтре растворяют в 15—20 см<sup>3</sup> теплой соляной кислоты, разбавленной 1:4, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, и промывают фильтр с остатком 8—10 раз теплой водой.

Раствор, объем которого не должен превышать 100 см<sup>3</sup>, охлаждают, приливают 2—3 капли индикатора метилового оранжевого, 5—10 см<sup>3</sup> раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония и повторяют осаждение, как указано выше.

Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, и промывают 5—7 раз стакан и фильтр с осадком раствором аммиака, разбавленным 1:20, для удаления избытка фосфат-иона.

Фильтр с осадком в предварительно взвешенном платиновом тигле помещают в муфельную печь, высушивают, осторожно озолжают, постепенно повышают температуру до 1000—1050°C и выдерживают при этой температуре в течение 1 ч. Тигель с остатком охлаждают и взвешивают. Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы.

2.2.5. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

### 2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю окиси кальция ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где  $m_1$  — масса осадка окиси кальция после прокаливании за вычетом контрольного опыта, г;

$K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по формуле

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

где  $W_r$  — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %;

$m$  — масса навески пробы, г.

2.3.2. Массовую долю окиси магния ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

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

где  $m_1$  — масса осадка пирофосфата магния после прокаливании за вычетом контрольного опыта, г;

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

$K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси магния на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1.

$m$  — масса навески пробы, г.

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

Таблица 1

Массовая доля окиси кальция, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,015 до 0,1	0,006
Св. 0,1 " 0,2	0,025
" 0,2 " 0,5	0,06
" 0,5 " 1	0,1
" 1 " 2	0,15
" 2 " 4	0,2
" 4 " 8	0,3
" 8 " 16	0,4
" 16 " 30	0,5

Таблица 2

Массовая доля окиси магния, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,015 до 0,05	0,005
Св. 0,05 " 0,2	0,01
" 0,2 " 0,5	0,04
" 0,5 " 1	0,1
" 1 " 2	0,15
" 2 " 5	0,2
" 5 " 10	0,3
" 10 " 20	0,4
" 20 " 30	0,5

## 3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

## 3.1. Комплексонометрический метод для материалов, содержащих до 1% марганца

Метод основан на титровании трилоном Б кальция при  $pH \sim 13$  и магния при  $pH \approx 9-10$  (после отделения его в виде гидроксида) с помощью фототитриметра в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего. Влияние железа, алюминия, титана, частично марганца и других элементов устраняют добавлением триэтанолamina, связывающего их в прочные комплексы.

## 3.1.1. Аппаратура, реактивы и растворы

## 3.1.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1; 1:50; аммиак водный по ГОСТ 3760—79 перегнанный, не содержащий карбонатов;

калия гидроокись, растворы 200 г/дм<sup>3</sup> и 2 г/дм<sup>3</sup>;

натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм<sup>3</sup> и 2 г/дм<sup>3</sup> (растворы калия и натрия гидроокисей хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой);

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10%-ный раствор;

железо карбонильное (99,99%);

триэтаноламин, разбавленный 1:4;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция:

раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при  $(105 \pm 5)^\circ C$  до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 1 мг окиси кальция. Массовую концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: отбирают 100 дм<sup>3</sup> стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,5 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

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

вую концентрацию стандартного раствора, полученного из окиси магния, устанавливают гравиметрическим методом;

соль динатриевую этилендиамин-N, N, N'N'-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы трилона Б с молярными концентрациями 0,0125 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup>: 4,6 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают. Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup> помещают навеску карбонильного железа массой 0,05 г, прибавляют по 10 см<sup>3</sup> стандартных растворов кальция А и магния и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.1.2.

Массовую концентрацию (С) раствора трилона Б по окиси кальция или окиси магния в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

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

где  $m$  — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора кальция А или стандартного раствора магния, г;

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

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

кислотный хром темно-синий, индикатор, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см<sup>3</sup>: 1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> триэтанолamina, разбавленного 1:4.

### 3.1.2. Проведение анализа

3.1.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом, нагревают и кипятят в течение 1 мин, прибавляют 4—5 капель раствора фтористого аммония и продолжают нагревать до разложения навески. Затем вводят 3—4 капли перекиси водорода и выпаривают раствор до начала кристаллизации солей.

3.1.2.2. После растворения солей в 10—15 см<sup>3</sup> воды раствор (при массе окиси кальция меньше 15 мг) переводят при перемешивании в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup>, в который предварительно добавлено 10 см<sup>3</sup> раствора триэтанолamina и 15 см<sup>3</sup> раствора гидрокиси калия или натрия (200 г/дм<sup>3</sup>).

Установив стакан в гнездо фотоэлектроколориметра и включив мешалку, к раствору добавляют 6—8 капель индикатора, разбавляют водой до 130—150 см<sup>3</sup> и титруют раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,0125 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> (в зависимости от массовой доли окиси кальция), как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

Анализируемый раствор, содержащий более 15 мг окиси кальция, переливают в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup>, в который предварительно, кроме 10 см<sup>3</sup> триэтанолamina и 15 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия или гидроокиси натрия (200 г/дм<sup>3</sup>), добавляют из бюретки раствор трилона Б в количестве, заведомо меньшем необходимого (для предотвращения выпадения осадка гидроокиси кальция), и далее продолжают определение, как описано выше.

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

После отстаивания раствора в течение 3—5 мин осадок отфильтровывают на беззольный крупнопористый фильтр, содержащий фильтробумажную массу. После сливания всего раствора стакан два раза тщательно обмывают раствором гидроокиси калия или гидроокиси натрия (2 г/дм<sup>3</sup>) и промывают им 3—5 раз (в зависимости от величины осадка) фильтр с осадком гидроокиси магния, выжидая каждый раз до полного стекания предыдущей порции промывного раствора.

Осадок на фильтре растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан, в котором проводилось определение кальция.

Промывают фильтр несколько раз теплой водой. Доводят объем раствора до 130—150 см<sup>3</sup>, приливают 4 см<sup>3</sup> аммиака, помещают стакан с раствором в гнездо фотоэлектротитриметра и, добавляя при перемешивании 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, титруют раствором трилона Б, как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

3.1.2.3. Для определения окиси кальция и окиси магния можно использовать раствор после выделения двуокиси кремния гравиметрическим солянокислотным методом по ГОСТ 23581.15—81. Для этого фильтрат и промывные воды, полученные по ГОСТ 23581.15—81 (пп. 2.2.2 и 2.2.3), если необходимо, выпаривают и переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Аликвоту раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup>, в который предварительно добавлено 10 см<sup>3</sup> раствора триэтанолamina и 15 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия или натрия (200 г/дм<sup>3</sup>). Проверяют рН раствора и, если необходимо, уве-

личивают количество прибавляемой гидроокиси натрия или калия. Затем продолжают анализ, как указано в п. 3.1.2.2.

3.1.2.4. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

### 3.1.3. Обработка результатов

3.1.3.1. Массовую долю окиси кальция или окиси магния ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C(V - V_1) \cdot K \cdot 100}{m},$$

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

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

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

$K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1.

$m$  — масса навески в титруемом растворе, г.

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

## 3.2. Комплексонометрический метод для материалов, содержащих более 1% марганца

Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH~13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфтадена и магния в сумме с кальцием при pH~9—10 в присутствии индикатора эриохром черного Т или на титровании трилоном Б кальция при pH~13 и магния при pH~9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) с помощью фототитриметра в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроокисей уротропином. Влияние марганца, меди, цинка, свинца устраняется экстракцией диэтилдитиокарбаматов указанных элементов хлороформом или осаждением их диэтилдитиокарбаматом натрия или периодатом калия.

### 3.2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

#### 3.2.1.1. При проведении анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°C;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

- аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;  
 калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77 и раствор 10 г/дм<sup>3</sup>;  
 калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;  
 натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор  
 1 г/дм<sup>3</sup>;  
 аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, не содержащий карбонатов;  
 кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;  
 кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;  
 кислоту серную по ГОСТ 4204—77, рабавленную 1 : 1;  
 смесь для спекания готовят, как описано в п. 2.1;  
 железо карбонильное (99,99%);  
 желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>, готовят, как описано в п. 2.1;  
 кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 4, 1 : 50;  
 кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;  
 уротропин (гексаметилентетрамин), растворы 250 г/дм<sup>3</sup> и 5 г/дм<sup>3</sup>;  
 натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71 и растворы 20 г/дм<sup>3</sup> и 40 г/дм<sup>3</sup>;  
 аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>;  
 водорода перекись по ГОСТ 10929—76 и 10%-ный раствор;  
 натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы 200 г/дм<sup>3</sup> и 2 г/дм<sup>3</sup>;  
 калия гидроокись, раствор 280 г/дм<sup>3</sup>, 200 г/дм<sup>3</sup> и 2 г/дм<sup>3</sup>;  
 калий йоднокислый (периодат калия), раствор 5 г/дм<sup>3</sup>;  
 сахар рафинад по ГОСТ 22—78 или сахароза по ГОСТ 5833—75, раствор 40 г/дм<sup>3</sup>;  
 хлоридно-аммиачный буферный раствор (рН 10) : 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см<sup>3</sup> аммиака, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают;  
 триэтанолламин, разбавленный 1 : 4;  
 гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1%-ный раствор в 70%-ном этиловом спирте;  
 кислотный хромтемосиний, индикатор, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см<sup>3</sup>: 1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> триэтанолламина, разбавленного 1 : 4;  
 хлороформ по ГОСТ 20015—74;  
 флуорексон, индикатор;  
 тимолфталенин, индикатор;  
 смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталенин и хлористый калий в соотношении 1 : 1 : 100 и тщательно растирают в агатовой ступке;  
 эриохром черный Т, индикатор; применяют в смеси с хлористым натрием или хлористым калием в соотношении 1 : 100;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;  
стандартные растворы кальция, аналогичные стандартным растворам в п. 3.1.1;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

окись магния по ГОСТ 4526—75;

стандартный раствор магния, аналогичный стандартному раствору в п. 3.1.1;

соль динатриевая этилендиамина-N, N, N'N'-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы с молярной концентрацией 0,0125 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup>; готовят, как описано в п. 3.1.1.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup> помещают навеску карбонильного железа массой 0,5 г, прибавляют по 10 см<sup>3</sup> стандартных растворов кальция А и магния и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.2.2.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (С) по окиси кальция или окиси магния в г/см<sup>3</sup> вычисляют, как описано в п. 3.1.1.

### 3.2.2. Проведение анализа

3.2.2.1. Кислотное разложение или спекание руды, концентрата, агломерата и окатыша массой 1 г и отделение двуокиси кремния проводят, как указано в пп. 2.2.1 или 2.2.2.

3.2.2.2. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропином и экстракцией диэтилдитиокарбаматов хлороформом (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 20%)*

К раствору, полученному по пп. 2.2.1 или 2.2.2, приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают приблизительно до объема 150 см<sup>3</sup>. К раствору, нагретому до 60°C, осторожно прибавляют аммиак до возникновения незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1:4, добавляют 20—25 см<sup>3</sup> раствора уротропина (250 г/дм<sup>3</sup>) и выдерживают на водяной бане или слабо нагретой плите в течение 10—15 мин. Отфильтровывают осадок гидроокисей на фильтр средней плотности, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Фильтр с осадком промывают горячим раствором уротропина (5 г/дм<sup>3</sup>). После охлаждения содержимое колбы доливают водой до метки и перемешивают. Из полученного раствора в зависимости от массовой доли окиси кальция или окиси магния отбирают aliquоту в соответствии с табл. 3.

Аликвоту (см. табл. 3) помещают в делительную воронку вместимостью 300 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup>, доводят рН до значения 7—8, добавляя по каплям аммиак (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 10 см<sup>3</sup> хло-

роформа, 0,1 г диэтилдитиокарбамата натрия и сильно встряхивают в течение 30 с. После разделения слоев удаляют хлороформный слой, вновь добавляют хлороформ и диэтилдитиокарбамат натрия и повторяют экстракцию до тех пор, пока хлороформный слой не будет почти бесцветным. Водный слой переносят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, обмывают делительную воронку водой (раствор используют для титрования кальция).

Таблица 3

Массовая доля окиси кальция или окиси магния, %	Объем аликвоты, см <sup>3</sup>	Масса окиси кальция или окиси магния в аликвоте, мг
От 0,3 до 1	100	1,2—4
Св. 1 „ 5	50	2—10
„ 5 „ 20	25	5—20
„ 20 „ 30	10	8—12

Примечание. Если массовые доли окисей находятся в разных концентрационных интервалах, то для титрования берут такую аликвоту, которая необходима для определения окиси с меньшей массовой долей.

Отбирают вторую такую же аликвоту и проводят такое же отделение, как указано выше (раствор используют для титрования суммы кальция и магния).

3.2.2.3. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропином и диэтилдитиокарбаматом натрия (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 1 до 30%)*

К раствору, полученному по пп. 2.2.1 или 2.2.2, прибавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до объема приблизительно 150 см<sup>3</sup>. К раствору, нагретому до 60°C, осторожно приливают аммиак до появления незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1 : 4, приливают 20—25 см<sup>3</sup> раствора уротропина (250 г/дм<sup>3</sup>) и выдерживают 10—15 мин на водяной бане или слабо нагретой плите, покрытой асбестом. Затем раствор охлаждают, переливают вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают раствор диэтилдитиокарбамата натрия в количестве 20 см<sup>3</sup> (20 г/дм<sup>3</sup>) при массе марганца в растворе до 10 мг или 50 см<sup>3</sup> (40 г/дм<sup>3</sup>) при массе марганца в растворе более 10 мг.

Раствор доливают водой до метки и хорошо перемешивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Две одинаковые аликвоты полученного фильтрата (см. табл. 3) помещают в конические колбы вместимостью 250 см<sup>3</sup>: одну для титрования кальция, другую для титрования суммы кальция и магния.

3.2.2.4. Для определения окиси кальция к одному из растворов, полученных по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3, добавляют воды до объема 150 см<sup>3</sup>, 5 см<sup>3</sup> раствора сахара или сахарозы; для установления рН раствора равным 13 прибавляют 20 см<sup>3</sup> раствора едкого кали (280 г/дм<sup>3</sup>); контроль рН осуществляют по универсальной индикаторной бумаге. Если при этом устанавливается рН менее 13, количество раствора гидроокиси калия увеличивают. К раствору прибавляют 0,1 г смешанного индикатора и проводят титрование раствором трилона Б (4,6 г/дм<sup>3</sup>) при массе окиси кальция в растворе до 10 мг и раствором трилона Б (9,3 г/дм<sup>3</sup>) при массе окиси кальция в растворе более 10 мг, до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор можно подсвечивать снизу.

3.2.2.5. Для определения суммы окиси кальция и окиси магния к раствору, полученному по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3, добавляют воды до объема 150 см<sup>3</sup>, 20 см<sup>3</sup> буферного раствора. Величина рН раствора при этом должна быть 9—10. Контроль рН осуществляют по универсальной индикаторной бумаге. В случае установления более низкого значения рН следует увеличить количество прибавляемого буферного раствора. К раствору прибавляют 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т, перемешивают и сразу титруют раствором трилона Б (такой же концентрации, как и для определения окиси кальция) до изменения окраски раствора из вишневато-красной в синюю.

3.2.2.6. *Отделение мешающих элементов осаждением уротропном и периодатом калия (при массовой доле окиси кальция и окиси магния от 0,3 до 30%)*

К раствору, полученному по п. 3.1.2.1, приливают 2,5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавляют водой до 50 см<sup>3</sup> и осторожно прибавляют аммиак до появления незначительного осадка гидроокисей. Осадок растворяют в нескольких каплях соляной кислоты, разбавленной 1:4. К полученному раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора уротропина (250 г/дм<sup>3</sup>) и выдерживают 10—15 мин на водяной бане или слабо нагретой плите, покрытой асбестом.

Раствор охлаждают до 60—70°C, прибавляют 5 см<sup>3</sup> периодата калия, энергично перемешивают и дают осадку отстояться (раствор над осадком должен быть прозрачным).

Раствор фильтруют через фильтр средней плотности с добавлением фильтробумажной массы в стакан вместимостью 250—300 см<sup>3</sup>.

Обмывают стакан 2—3 раза и 6—7 раз промывают осадок теплым раствором азотнокислого калия. Фильтрат кипятят 5—10 мин для разрушения избытка периодата калия. К охлажденному раствору приливают 5 см<sup>3</sup> раствора триэтанолamina, 15 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия или натрия (200 г/дм<sup>3</sup>) и продолжают определение в соответствии с пп. 3.1.2.2 и 3.1.2.3.

3.2.2.7. Для внесения поправки на массу окиси кальция и окиси магния в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт. Нейтрализацию растворов контрольного опыта перед прибавлением уротропина ведут в присутствии 2—3 капель индикатора гексаметоксикрасного.

### 3.2.3. Обработка результатов

3.2.3.1. При проведении определения в соответствии с п. 3.2.2.4 массовую долю окиси кальция ( $X_3$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{C(V-V_1) \cdot V_2 \cdot K \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

- где  $C$  — массовая концентрация раствора трилона Б, вычисленная по окиси кальция, г/см<sup>3</sup>;  
 $V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция в аликвоте анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция в аликвоте раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  — объем всего анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция на ее массовую долю в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1;  
 $V_3$  — объем аликвоты анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $m$  — масса навески, г.

3.2.3.2. При проведении определения в соответствии с пп. 3.2.2.4 и 3.2.2.5 массовую долю окиси магния ( $X_4$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{C(V-V_1) \cdot V_2 \cdot K \cdot 100}{V_3 \cdot m},$$

- где  $C$  — массовая концентрация раствора трилона Б, вычисленная по окиси магния, г/см<sup>3</sup>;  
 $V$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы окиси кальция и окиси магния, за вычетом объема трилона Б, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;  
 $V_1$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция, за вычетом объема трилона Б, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;  
 $V_2$  — объем всего анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;  
 $K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси магния на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1;

$V_3$  — объем аликвоты анализируемого раствора, см<sup>3</sup>.

$m$  — масса навески, г.

3.2.3.3. При проведении определения в соответствии с п. 3.2.2.6. массовую долю окиси кальция и окиси магния вычисляют по п. 3.1.3.1.

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

#### 4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении поглощения излучения ламп с полым катодом атомами кальция при длине волны 422,7 нм, магния — при длине волны 285,2 нм. Для атомизации раствора при определении окиси кальция используют пламя закись азота-ацетилен, при определении магния — воздух-ацетилен.

Влияние алюминия на абсорбцию кальция и магния устраняют введением раствора лантана.

##### 4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

##### 4.2.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°C;

атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кальция и магния;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

закись азота газообразную;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий нагревают постепенно до 350—400°C и прокалывают при указанной температуре в течение 1,5 ч;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

смесь для сплавления: углекислый натрий и прокаленный тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 4 : 1;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1 : 1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1 : 1; 1 : 4; 1 : 50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

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

железо карбонильное (99,99%);

фоновый раствор (для кислотного разложения пробы): 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, выпаривают до сиропообразного состояния, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 14,3 г углекислого натрия, предварительно растворенного в 200 см<sup>3</sup> воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают;

фоновый раствор (для щелочного сплавления): 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. К полученному раствору приливают 430 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, 34,3 г углекислого натрия и 8,6 г тетраборнокислого натрия, предварительно растворенных в воде. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают;

кальций углекислый, ос. ч или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция;

раствор А: 1,7852 г углекислого кальция, предварительно высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 350—400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем по каплям раствор соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 1 мг окиси кальция; массовую концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: 25 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,05 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96%);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

стандартные растворы магния;

раствор А: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора соответствуют 1 мг окиси магния. Массовую концентрацию стандартного раствора, приготовленного из окиси магния, проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: 5 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,025 мг окиси магния

## 4.2. Проведение анализа

### 4.2.1. Кислотное разложение

4.2.1.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения. Окисляют раствор азотной кислотой, приливая ее по каплям, затем выпаривают раствор досуха. К остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, вновь выпаривают досуха и выдерживают при температуре от 120 до 130°C в течение 40—60 мин. После охлаждения остатка добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин до растворения солей, приливают 30—40 см<sup>3</sup> горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>. Стакан, в котором проводилось выделение кремниевой кислоты, обмывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1 : 50, такой же кислотой промывают 3—4 раза фильтр с осадком, затем несколько раз горячей водой (основной раствор).

4.2.1.2. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 500—600°C. Остаток в тигле охлаждают, смачивают водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты, разбавленной 1 : 1, 5—7 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают при 400—500°C. Остаток в тигле сплавляют с 1 г углекислого натрия при 950—1000°C. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, добавляют 40 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 4. После растворения плава тигель извлекают из стакана и обмывают водой. Раствор кипятят и присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100, 200, 500 см<sup>3</sup> (в соответствии с табл. 4), доводят до метки водой и перемешивают.

4.2.1.3. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты и далее продолжают, как указано в пп. 4.2.1.1 и 4.2.1.2.

#### 4.2.2. Щелочное сплавление

4.2.2.1. Навеску массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, перемешивают с 3 г смеси для сплавления, закрывают крышкой, сплавляют при 950—1050°C в течение 20 мин. Плав распределяют равномерно по стенкам вращением тигля. После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и выщелачивают плав в 50 см<sup>3</sup> воды с добавлением 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, извлекают тигель и обмывают его водой над стаканом. Нагревают раствор до кипения, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100, 200 или 500 см<sup>3</sup> (см. табл. 4), доливают

водой до метки и перемешивают. В случае необходимости раствор фильтруют.

4.2.2.2. Для приготовления раствора контрольного опыта навеску карбонильного железа массой 0,25—0,35 г (в зависимости от массовой доли железа в пробе) растворяют в 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, окисляют азотной кислотой, выпаривают до сиропообразного состояния, добавляют 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 3 г смеси для сплавления, предварительно растворенной в 50 см<sup>3</sup> воды, и далее продолжают по п. 4.2.2.1.

4.2.3. *Приготовление растворов и измерение абсорбции кальция и магния*

4.2.3.1. В зависимости от массовой доли окиси кальция и окиси магния в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают аликвоту раствора, полученного по пп. 4.2.1 или 4.2.2, в соответствии с табл. 4, 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 4

Наименование элемента	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см <sup>3</sup>	Аликвота, см <sup>3</sup>	Масса окиси элемента в фотометрируемом растворе, мг
Кальций	От 0,015 до 0,1	100	50	0,0375—0,25
	Св. 0,1 „ 0,7	100	25	0,125—0,875
	„ 0,7 „ 3,5	200	10	0,175—0,875
	„ 3,5 „ 7	200	5	0,437—0,875
	„ 7 „ 20	200(500)	2(5)	0,35 —1
Магний	От 0,015 до 0,05	100	50	0,0375—0,125
	Св. 0,05 „ 0,1	100	25	0,0625—0,125
	„ 0,1 „ 0,8	200	10	0,025 —0,2
	„ 0,8 „ 1,5	200	5	0,1 —0,188
	„ 1,5 „ 3,3	200(500)	2(5)	0,075 —0,165
„ 3,3 „ 10	500	2	0,066 —0,2	

Приготовленные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени для определения абсорбции магния и в пламени закись азота-ацетилен для определения кальция.

Абсорбцию магния измеряют при длине волны 285,2 нм и кальция при длине волны 422,7 нм.

Определение магния можно проводить в пламени закись азота-ацетилен, а кальция — в пламени воздух-ацетилен, но при этом чувствительность определения уменьшается в 2—3 раза.

Каждый раствор фотометрируют дважды и для расчета берут среднее из двух значений абсорбции.

После каждого фотометрирования пробы распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

По найденному значению абсорбции исследуемого раствора с учетом значения абсорбции раствора контрольного опыта находят массу окиси кальция и магния по градуировочному графику.

Растворы, полученные в соответствии с пп. 4.2.1 и 4.2.2, могут быть использованы для определения алюминия атомно-абсорбционным методом по ГОСТ 23581.17—81.

4.2.4. Для построения градуировочных графиков в мерные колбы вместимостью по 100 см<sup>3</sup> прибавляют 1, 2, 4, 6, 8 см<sup>3</sup> стандартного раствора окиси магния (раствор Б), что соответствует 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2 мг окиси магния, затем в эти же колбы прибавляют (при массовой доле окиси кальция до 0,05%) 0,5; 1,0; 1,5; 2; 3 см<sup>3</sup> стандартного раствора окиси кальция (раствор Б), что соответствует 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,15 мг окиси кальция. При массовой доле окиси кальция более 0,05% к растворам, содержащим стандартный раствор окиси магния, прибавляют 2; 5; 10; 15; 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора окиси кальция (раствор Б), что соответствует 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1 мг окиси кальция. Затем к полученному раствору прибавляют 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, фоновый раствор (в зависимости от способа разложения пробы) и соляную кислоту, разбавленную 1:1, в количестве, отвечающем массовой доле железа и соляной кислоты в анализируемом растворе, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор контрольного опыта для градуировочного графика получают, как указано выше, без добавления стандартных растворов окиси кальция и окиси магния.

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

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые массы элементов для определения в пробах (см. табл. 4) и для построения градуировочных графиков (см. п. 4.2.4) необходимо считать рекомендуемыми.

### 4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю окиси кальция (окиси магния ( $X_5$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где  $m_1$  — масса окиси кальция (окиси магния), найденная по градуировочному графику, мг;

$K$  — коэффициент пересчета массовой доли окиси кальция (окиси магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1;

$m$  — масса навески, соответствующая аликвоте раствора, г.

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

Под наименованием проставить код: ОКСТУ 0709.

Пункт 2.1.1. Третий абзац исключить;

дополнить абзацем (после второго);

«Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

двадцать первый абзац. Исключить слова: «Чтобы сохранить раствор желатина в течение 1—2 мес, прибавляют 0,1 г хлорной ртути на каждые 100 см<sup>3</sup> раствора»;

двадцать второй абзац. Исключить ссылку: «по ГОСТ 10816—64».

Пункт 2.2.1.1. Второй абзац после слов «на дно опрокинутого фарфорового тигля» дополнить словами: «или толстый слой асбеста»;

заменить слова: «При спекании легкоплавких материалов не следует поднимать температуру печи выше 780 °С» на «Спекание легкоплавких материалов и вязких руд проводят при температуре 650—680 °С».

Пункт 2.2.3. Четвертый абзац. Заменить слово: «отбирают» на «собирают».

Пункты 3.1, 3.1.1.1, 3.1.2, 3.1.2.1—3.1.2.4 изложить в новой редакции: «3.1. Метод без отделения мешающих компонентов (при определении магния содержание марганца в испытуемом материале не должно превышать 1 %).

Метод основан на титровании трилоном Б кальция при pH ~ 13 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего или смеси индикаторов флуорексона и тимолфталена и магния при pH ~ 9—10 (после отделения его в виде гидроокиси) в присутствии кислотного хром темно-синего или тимолфталексона. Влияние железа, алюминия, титана, частично марганца и других элементов устраняют добавлением триэтанолamina, связывающего их в прочные комплексы.

3.1.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100 °С;

тигель платиновый по ГОСТ 6563—75;

фотозлектротитриметр;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

(Продолжение см. с. 40)

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий нагревают постепенно до 350—400 °С и прокалывают при указанной температуре в течение 1,5 ч;

смесь для сплавления: тщательно перемешивают 4 г измельченного безводного углекислого натрия с 1 г тетраборнокислого натрия. Смесь хранят в закрытой банке;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:5, 1:50;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79 перегнанный, не содержащий карбонатов;

калия гидроксид по ГОСТ 24363—80 и раствор 200 г/дм<sup>3</sup>;

натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77 и раствор 200 г/дм<sup>3</sup> (растворы гидроксидов калия и натрия хранят в полиэтиленовой посуде с плотно закрытой пробкой);

триэтаноламин и разбавленный 1:4;

промывную жидкость: 2 г гидроксидов калия или гидроксидов натрия в 5 см<sup>3</sup> триэтанолamina растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды;

аммиак фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10 %-ный раствор;

железо карбонильное (99,99 %);

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4530—76;

стандартные растворы кальция:

раствор А: 1,7850 г углекислого кальция, высушенного при (105±5) °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, затем по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, и нагревают до полного растворения. Раствор кипятят в течение 3—4 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора А соответствует 1 мг окиси кальция. Массовую концентрацию стандартного раствора при необходимости проверяют гравиметрическим методом;

раствор Б: отбирают 100 см<sup>3</sup> стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора Б соответствует 0,5 мг окиси кальция;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96 %);

магния окись по ГОСТ 4526—75;

(Продолжение см. с. 41)

стандартный раствор магния: 0,6031 г магния или 1,0000 г окиси магния растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> раствора соответствует 1 мг окиси магния. Массовую концентрацию стандартного раствора, полученного из окиси магния, устанавливают гравиметрическим методом;

соль динатриевую этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652--73, раствора трилона Б с молярными концентрациями 0,00625, 0,0125 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup>: 2,3; 4,6 или 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup> помещают навеску карбонильного железа массой 0,05 г, прибавляют стандартный раствор кальция А и стандартный раствор магния в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию окиси кальция и окиси магния в пробе и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.1.2.

Массовую концентрацию (С) раствора трилона Б по окиси кальция или окиси магния в граммах на кубический сантиметр вычисляют по формуле

$$C = \frac{m_1}{V - V_1},$$

где  $m_1$  — масса окиси кальция или окиси магния, соответствующая аликвоте стандартного раствора кальция или магния, используемой для установления массовой концентрации раствора трилона Б, г;

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

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

хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), индикатор, применяют в смеси с хлористым натрем в весовом соотношении 1:100 или раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см<sup>3</sup>: 1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> раствора триэтанолamina, разбавленного 1:4;

малахитовый зеленый, индикатор, 1 %-ный раствор;

тимолфталеон, индикатор, применяют в смеси с хлористым калием в весовом соотношении 1:100;

тимолфталеин, индикатор;

кальцеина динатриевую соль (флуорексон), индикатор;

смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталеин и хлористый калий в весовом соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке.

### 3.1.2. Проведение анализа

3.1.2.1. Навеску руды, концентрата, агломерата или окатыша массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 5—10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом, нагревают и кипятят в течение 1 мин, прибавляют 4—5 капель раствора фтористого аммония и продолжают нагревать до разложения навески. Затем добавляют 3—4 капли перекиси водорода и выпаривают раствор до начала кристаллизации солей.

3.1.2.2. В случае присутствия труднорастворимых соединений кальция разложение навески проводят сплавлением. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в платиновый тигель, в который предварительно внесено 2,5 г смеси для сплавления, перемешивают, закрывают тигель крышкой и сплавляют в муфельной печи при температуре 950—1000 °С в течение 3—5 мин с момента расплавления. После охлаждения тигель с крышкой помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 60 см<sup>3</sup> горячей соляной кислоты, разбавленной 1:5, и нагревают при температуре 90 °С до полного растворения плава. Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают водой.

При наличии в пробе марганца (плав окрашен в зеленый цвет) во избежание порчи платинового тигля плав выщелачивают в 50—60 см<sup>3</sup> воды, извлекают

(Продолжение см. с. 42)

тигель и обмывают его водой. К раствору добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения.

Полученный раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор можно использовать для определения двуокиси кремния по ГОСТ 23581.15—81 (п. 4) и окиси алюминия по ГОСТ 23581.17—81 (п. 2).

3.1.2.3. После растворения солей (п. 3.1.2.1) в 10—15 см<sup>3</sup> воды, раствор переводят в стакан или коническую колбу вместимостью 150—300 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> или аддукту 100 см<sup>3</sup> (п. 3.1.2.2) помещают в такой же стакан или колбу. Прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора триэтанолamina, разбавленного 1:4, перемешивают и выдерживают 1—2 мин. Добавляют 1—2 капли индикатора маляхитового зеленого, затем раствор гидроокиси калия или натрия до обеспечения окраски и в избыток 10 см<sup>3</sup> и снова выдерживают 1—2 мин. Затем титруют кальций и магний визуально или с помощью фотоэлектротитриметра.

При фотоэлектрическом титровании стакан устанавливают в гнездо фотоэлектротитриметра и включают мешалку. К раствору добавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б с молярной концентрацией 0,00625, 0,0125 или 0,025 моль/дм<sup>3</sup> (в зависимости от массовой доли окиси кальция), как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм.

При визуальном титровании к раствору прибавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего разбавляют водой до 130—150 см<sup>3</sup> и титруют до перехода розовой окраски в сине-фиолетовую или прибавляют 0,1 г смеси индикаторов и титруют до перехода окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. При титровании со смесью индикаторов для установления pH ~ 13 используют раствор гидроокиси калия.

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

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

После отстаивания раствора в течение 3—5 мин осадок отфильтровывают на беззольный крупнопористый фильтр, содержащий фильтробумажную массу. После сливания всего раствора стакан или колбу два раза тщательно обмывают раствором промывной жидкости и 3—5 раз (в зависимости от величины осадка) промывают этой же жидкостью фильтр с осадком гидроокиси магния, выжидая каждый раз до полного стекания предыдущей порции промывного раствора.

Осадок на фильтре растворяют в 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:50, собирая фильтрат в тот же стакан или колбу, где проводилось определение кальция.

Промывают фильтр несколько раз теплой водой. Доводят объем раствора до 100—150 см<sup>3</sup>, приливают 4 см<sup>3</sup> аммиака, помещают стакан с раствором в гнездо фотоэлектротитриметра и, добавляя при перемешивании 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего, титруют раствором трилона Б, как указано в инструкции к титриметру, применяя светофильтр с максимумом пропускания 610 нм. При визуальном титровании к раствору прибавляют 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют до перехода розовой окраски в синюю или прибавляют 0,1 г индикатора тимолфталекона и титруют до перехода ярко-голубой окраски в розовато-серую.

3.1.2.4. Для определения окиси кальция и окиси магния можно использовать раствор после выделения двуокиси кремния гравиметрическим солянокислотным методом по ГОСТ 23581.15—81. Для этого фильтрат и промывные воды, полученные по ГОСТ 23581.15—81 (п. 2.2.2 и 2.2.3), если необходимо, выпаривают в

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

Аликвоту раствора 25—50 см<sup>3</sup> помещают в стакан, прибавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Затем прибавляют 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, выпаривают до начала кристаллизации солей и продолжают анализ, как указано в п. 3.1.2.2.

Пункт 3.2. Наименование и вводную часть изложить в новой редакции: «3.2. Метод с отделением мешающих компонентов»

Метод основан на титровании кальция раствором трилона Б при pH ~ 13 в присутствии смеси индикаторов флуорексона и тимолфталеина и магния в сумме с кальцием при pH 9—10 в присутствии индикатора эрихром черного Т после отделения железа, хрома, алюминия осаждением в виде гидроксидов и устранение влияния марганца, меди, цинка и свинца диэтилдитиокарбаматом натрия или на титровании магния при pH ~ 10 в присутствии индикатора кислотного хром темно-синего после отделения железа, алюминия, кальция и марганца аммиаком в присутствии щавелевокислого и надсерникоксигенового аммония.

Пункт 3.2.1.1 изложить в новой редакции: «3.2.1.1. При проведении анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000 °С;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

калий хлористый по ГОСТ 4234—77;

натрий хлористый по ГОСТ 4233—77;

аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72;

аммоний надсерникоксигеновый по ГОСТ 20478—75;

аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, раствор 50 г/дм<sup>3</sup> и 20 г/дм<sup>3</sup>;

калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332—76 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

натрий углекислый по ГОСТ 83—79 и раствор 1 г/дм<sup>3</sup>;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, не содержащий карбонатов;

кислоту щавелевую по ГОСТ 22180—76;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4284—77, разбавленную 1:1;

смесь для спекания готовят по п. 2.1;

железо карбонильное (99,99 %);

желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>, готовят как описано в п. 2.1;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:4, 1:50;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

уротропия (гексаметиленetetрамин), растворы 250 г/дм<sup>3</sup> и 5 г/дм<sup>3</sup>;

натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71 и растворы 20 г/дм<sup>3</sup> и 40 г/дм<sup>3</sup>;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>;

водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 10 %-ный раствор;

калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор 280 г/дм<sup>3</sup>;

хлоридно-аммиачный буферный раствор (pH ~ 10): 54 г хлористого аммония растворяют в 350 см<sup>3</sup> аммиака, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают;

триэтанолламин, разбавленный 1:4;

кальций углекислый, ос. ч. или по ГОСТ 4539—76;

стандартные растворы кальция, аналогичные стандартным растворам в п. 3.1.1;

магний первичный по ГОСТ 804—72 (99,96 %);

окись магния по ГОСТ 4526—75;

стандартный раствор магния, аналогичный стандартному раствору п. 3.1.1;

соль динатриевая этилендиамина-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, растворы с молярной концентрацией 0,00625;

(Продолжение см. с. 44)

0,0125; 0,02; 0,025 моль/дм<sup>3</sup> (2,3; 4,6; 7,4; 9,3 г/дм<sup>3</sup>) готовят в соответствии п. 3.1.1.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б в стакан вместимостью 200—300 см<sup>3</sup> помещают навеску карбонильного железа массой 0,5 г, прибавляют стандартный раствор кальция А и стандартный раствор магния в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию оксидов кальция и магния в пробе, и проводят через все стадии анализа в соответствии с п. 3.2.2.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (С) по оксиды кальция или оксиды магния в г/см<sup>3</sup> вычисляют по п. 3.1.1;

хлороформ по ГОСТ 20015—74;

гексаметоксикрасный, индикатор, 0,1 %-ный раствор в 70 %-ном этиловом спирте;

хромовый темно-синий (кислотный хром темно-синий), применяют в смеси с хлористым натрием в соотношении 1:100 или раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см<sup>3</sup>: 1 г индикатора растворяют в 100 см<sup>3</sup> триэтанолamina, разбавленного 1:4;

кальциена динатриевую соль (флуорексон), индикатор;

тимолфталени, индикатор,

смесь индикаторов: смешивают флуорексон, тимолфталени и хлористый калий в соотношении 1:1:100 и тщательно растирают в агатовой ступке;

эрихром черный Т, индикатор; применяют в смеси с хлористым натрием или хлористым калием в соотношении 1:100;

малахитовый зеленый, индикатор, 1 %-ный раствор;

бумага индикаторная Конго;

бумага индикаторная универсальная.

Пункт 3.2.2.3. Наименование. Заменить значение: «от 1 до 30 %» на «от 0,3 до 30 %».

Пункты 3.2.2.4, 3.2.2.6 изложить в новой редакции: «3.2.2.4. Для определения оксидов кальция к одному из растворов, полученных по пп. 3.2.2.2 или 3.2.2.3 добавляют воды до объема 50 см<sup>3</sup>, к раствору прибавляют 1—2 капли индикатора малахитового зеленого, затем раствор гидроксида калия до обесцвечивания окраски и в избыток 10—15 см<sup>3</sup> (рН ~ 13). К раствору прибавляют 0,1 г смешанного индикатора и титруют раствором трилона Б (4,6 г/дм<sup>3</sup>), если сумма оксидов кальция и оксидов магния в пробе не превышает 10 %, или раствором трилона Б (7,4 г/дм<sup>3</sup>) до изменения окраски флуоресцирующего раствора из зеленовато-синей в фиолетовую с резким уменьшением флуоресценции. Раствор можно подсвечивать снизу.

3.2.2.6. Отделение мешающих элементов аммиаком в присутствии шавелевокислого и надсерникового аммония (при массовой доле оксидов магния от 0,3 до 30 %).

Навеску массой 0,25 г растворяют в 10—15 см<sup>3</sup> соляной кислоты, как указано в п. 3.1.2.1, и выпаривают до начала кристаллизации солей. Соли растворяют в воде, переводят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, прибавляют 50 см<sup>3</sup> горячей воды и 15 см<sup>3</sup> раствора шавелевокислого аммония (50 г/дм<sup>3</sup>). Затем прибавляют по каплям аммиак до розовой окраски бумаги Конго и в избыток еще 20 капель. Кипятят раствор 2 мин, к горячему раствору прибавляют 0,5 г надсерникового аммония, 5 см<sup>3</sup> аммиака и снова кипятят в течение 5—7 мин. Раствор охлаждают, переводят с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через 2 фильтра средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтра.

К аликвоте полученного раствора 100 или 200 см<sup>3</sup> прибавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора, 2,5 см<sup>3</sup> аммиака, 0,1 г или 6—8 капель индикатора кислотного хром темно-синего и титруют магний раствором трилона Б подходящей концентрации на фотоэлектротитриметре или визуально, как указано в п. 3.1.2.2.

При определении низких содержаний оксидов магния раствор с осадком фильтруют через 2 фильтра средней плотности, промывают 3—4 раза раствором шавеле-

левокислого аммония (20 г/дм<sup>3</sup>). К фильтрату прибавляют 10 см<sup>3</sup> буферного раствора и продолжают определение, как указано выше»

Пункт 3.2.2.7 после слов «контрольного опыта» дополнить ссылкой: (п. 3.2.2.2 и п. 3.2.2.3).

Пункт 3.2.3.3. Исключить слова: «окиси кальция».

Раздел 4. Вводная часть. Первый абзац после слов «на измерения» дополнить словом: «атомного»; исключить слова: «излучения ламп с полым катодом атомами».

Пункт 4.2.1. Первый абзац. Заменить нумерацию пункта: 4.2.1 на 4.1.1; дополнить абзацем (после двенадцатого): «водорода перекись по ГОСТ 40929—76, 10%-ный раствор»;

пятнадцатый абзац. Заменить слова и значение: «50 см<sup>3</sup> соляной кислоты» на «100 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1», 20 см<sup>3</sup> на 540 см<sup>3</sup>;

шестнадцатый абзац. Заменить слова и значение: «50 см<sup>3</sup> соляной кислоты» на «100 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1», 430 см<sup>3</sup> на 600 см<sup>3</sup>;

девятнадцатый абзац после слов «стандартного раствора» дополнить словами: «при необходимости».

Пункт 4.2.1.2. Первый абзац. Заменить значение: 40 см<sup>3</sup> на 20 см<sup>3</sup>.

Пункт 4.2.2.1. Заменить слова: «в 50 см<sup>3</sup> воды с добавлением 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты» на «в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1»;

дополнить абзацем: «При наличии в пробе марганца (плав окрашен в зеленый цвет) во избежание порчи платинового тигля плав выщелачивают в 50—60 см<sup>3</sup> воды, извлекают тигель и обмывают его водой. К раствору добавляют 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 1—2 капли перекиси водорода и нагревают до кипения для разрушения избытка перекиси водорода и продолжают как указано выше».

Пункт 4.2.3.1 после слов «раствора лантана» дополнить словами: «соответствующее количество фонового раствора (табл. 4)»; таблицу 4 изложить в новой редакции:

Таблица 4

Наименование элемента	Массовая доля окиси элемента в пробе, %	Разбавление, см <sup>3</sup>	Аликвота, см <sup>3</sup>	Масса окиси элемента в фотометрируемом растворе, мг	Объем фонового раствора, см <sup>3</sup>
Кальций	От 0,015 до 0,1	100	50	0,0375—0,25	—
	Св. 0,1 до 0,7	100	25	0,125—0,875	6
	> 0,7 > 3,5	200	10	0,175—0,875	11
	> 3,5 > 7	200	5	0,437—0,875	12
	> 7 > 20	200(500)	2(5)	0,35—1	12,5
Магний	От 0,015 до 0,05	100	50	0,0375—0,125	—
	Св. 0,05 до 0,1	100	25	0,0625—0,125	6
	> 0,1 > 0,8	200	10	0,025—0,2	11
	> 0,8 > 1,5	200	5	0,1—0,188	12
	> 1,5 > 3,3	200(500)	2(5)	0,075—0,165	12,5
> 3,3 > 10	500	2	0,066—0,2	12,5	

Пункт 4.2.4. Первый абзац после слов «раствор окиси магния» дополнить словами: «в количестве, указанном выше»;

и заменить слова: «фоновый раствор (в зависимости от способа разложения пробы), соляную кислоту, разбавленную 1:1, в количестве, отвечающем массовой доле железа и соляной кислоты в анализируемом растворе» на «12,5 см<sup>3</sup> соответствующего фонового раствора».

(Продолжение см. с. 46)

Пункт 4.2 дополнить пунктом — 4.2.5: «4.2.5. Допускается проведение определения по методу сравнения. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> приливают стандартные растворы оксида кальция и оксида магния (Б) в количестве, соответствующем предполагаемому содержанию оксида кальция (оксида магния). Затем приливают по 5 см<sup>3</sup> раствора лантана, по 12,5 см<sup>3</sup> соответствующего фонового раствора, доводят водой до метки и перемешивают».

Пункт 4.3.1 после слов «в процентах» дополнить словами: «при использовании градуировочного графика».

Раздел 4 дополнить пунктом — 4.3.1а (после п. 4.3.1):

«4.3.1а. Массовую долю оксида кальция (оксида магния) ( $X_3$ ) в процентах при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1 \cdot 1000} \cdot K,$$

где  $m$  — масса оксида кальция (оксида магния) в растворе сравнения, мг;

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

$m_1$  — масса навески, соответствующая aliquote анализируемого раствора, г;

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

$K$  — коэффициент пересчета массовой доли оксида кальция (оксида магния) на массовую долю ее в сухом материале, вычисленный по п. 2.3.1а;

(ИУС № 2 1987 г.)