

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Издание официальное

БЗ 11—98

КОНЦЕНТРАТЫ МЕДНЫЕ**Методы определения окиси алюминия**

Copper concentrates.
Methods for determination of aluminium oxide

**ГОСТ
15934.6—80**

ОКСТУ 1709

Дата введения **01.07.81**

Настоящий стандарт распространяется на медные концентраты всех марок и устанавливает титриметрический и атомно-абсорбционный методы определения массовой доли окиси алюминия свыше 0,2 до 5 %.

Титриметрический метод основан на косвенном титровании ионов алюминия раствором трилона Б с индикатором ксиленоловым оранжевым после отделения мешающих определению элементов в виде диэтилдитиокарбаматов или без их отделения.

Атомно-абсорбционный метод основан на измерении поглощения линии алюминия в пламени ацетилен—закись азота при длине волны 309,3 нм.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1.2. Требования безопасности при выполнении анализов — по ГОСТ 2082.0 и ГОСТ 26100.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1, 1:3, 1:99.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.

Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864, раствор 200 г/дм³.

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217.

Ксиленоловый оранжевый, индикатор: одну весовую часть ксиленолового оранжевого смешивают со ста частями азотнокислого калия.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 1 моль/дм³.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 500 г/дм³.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, насыщенный раствор.

Хлороформ технический по ГОСТ 20015.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор 150 г/дм³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 и раствор 1 моль/дм³.

Ацетатный буферный раствор с рН 5,6—5,8: к раствору уксуснокислого аммония приливают уксусную кислоту до получения необходимого значения рН, контролируя по индикаторной бумажке, на 1000 см³ раствора требуется 30 см³ уксусной кислоты. Полученное значение рН контролируют на рН-метре.

Фенолфталеин, раствор 1 г/дм³ в спирте.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, 0,025 М раствор: 9,31 г трилона Б растворяют в воде, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой, перемешивают и отфильтровывают.

Цинк гранулированный по ГОСТ 3640, 0,025 М раствор: 1,6342 г цинка помещают в стакан вместимостью 250 см³ и приливают 20 см³ разбавленной 1:3 соляной кислоты. После растворения цинка раствор нагревают и выпаривают до получения влажных солей. К остатку приливают 100 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, приливают 40 см³ раствора уксуснокислого натрия, затем уксусной кислотой доводят рН раствора до 5,5, контролируя по рН-метру, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора соответствует 0,001274 г окиси алюминия.

Буферный раствор: 420—425 см³ раствора уксусной кислоты 1 моль/дм³ смешивают с 50 см³ раствора 1 моль/дм³ гидроокиси натрия, разбавляют водой до 500 см³ и доводят до рН-3,8, прибавляя раствор гидроокиси натрия или уксусную кислоту.

Калий пироксерноокислый по ГОСТ 7172.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Определение алюминия с отделением мешающих элементов

Навеску медного концентрата массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, приливают 20 см³ соляной кислоты и нагревают в течение 15 мин. Затем приливают 10 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 5 см³ соляной кислоты, прибавляют 50 см³ горячей воды и нагревают до кипения, после чего раствор отфильтровывают через плотный фильтр в стакан вместимостью 250—300 см³.

Осадок на фильтре промывают 3—4 раза горячей разбавленной 1:99 соляной кислотой, затем 3—4 раза горячей водой.

Если нерастворимый остаток имеет темный цвет, фильтр с осадком помещают в платиновый тигель и озоляют. Затем приливают 10 см³ плавиковой кислоты, 2—3 см³ разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор досуха.

В платиновый тигель добавляют 1—2 г углекислого калия-натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000—1050 °С для получения однородного подвижного плава.

Тигель с плавом охлаждают и погружают в стакан с фильтратом. Если плав полностью не растворится, то к раствору прибавляют небольшими порциями соляную кислоту до растворения плава, не допуская ее избытка. После этого тигель извлекают и обмывают водой над стаканом. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Затем раствор отфильтровывают через сухой фильтр средней плотности в сухой стакан вместимостью 100 см³.

Отбирают 50 см³ раствора в делительную воронку вместимостью 200 см³, прибавляют 10 см³ буферного раствора, 10 см³ диэтилдитиокарбамата натрия, взбалтывая после прибавления каждого реактива, и оставляют на 1 мин. Затем прибавляют 30 см³ хлороформа и экстрагируют в течение 1 мин.

После расслоения жидкостей органический слой отделяют, а к водному слою прибавляют 5 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 20 см³ хлороформа. Экстракцию повторяют. Водный слой промывают хлороформом порциями по 5 см³ до получения бесцветного экстракта. Органический слой отделяют и отбрасывают.

Водный раствор из делительной воронки отфильтровывают через фильтр средней плотности в стакан вместимостью 400 см³. Фильтр промывают 2—3 раза водой. Фильтрат разбавляют водой до 200 см³, приливают 10—25 см³ трилона Б и кипятят в течение 3 мин.

Раствор охлаждают, прибавляют ксиленоловый оранжевый и приливают по каплям аммиак до перехода окраски раствора из желтой в фиолетовую, затем приливают по каплям разбавленную 1:1 соляную кислоту до перехода окраски раствора в желтый цвет и титруют раствором цинка избыточное количество трилона Б до изменения цвета раствора из желтого в красно-фиолетовый. Количество уксуснокислого цинка, израсходованное на это титрование, в расчет не принимают.

После этого прибавляют 10 см³ раствора фтористого натрия, кипятят раствор 10 мин (раствор приобретает желтый цвет) и охлаждают. Освобожденное количество трилона Б, эквивалентное содержанию алюминия, титруют раствором цинка до изменения окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.2. Определение алюминия без отделения мешающих элементов

Для определения алюминия можно использовать фильтрат, полученный по ГОСТ 15934.4 в отсутствие титана после выделения кремнекислоты, и остаток в платиновом тигле после обработки фтористоводородной кислотой, который сплавляют затем с 0,5 г пиросульфата калия при температуре 600—700 °С до получения подвижного плава. Тигель с содержимым охлаждают, плав выщелачивают водой, подкисленной соляной кислотой, и присоединяют к фильтрату, указанному выше. Объем раствора не должен превышать 200—250 см³.

К полученному раствору приливают 30—60 см³ 0,1 моль/дм³ раствора трилона Б и нагревают до 45—50 °С. Прибавляют 2—3 капли фенолфталеина и нейтрализуют раствором аммиака (1:1) до слабо-розовой окраски раствора. Затем по каплям приливают раствор соляной кислоты (1:1) до исчезновения розовой окраски раствора.

После нейтрализации приливают 25—30 см³ ацетатного буферного раствора с рН 5,6—5,8, кипятят 2—3 мин, быстро охлаждают в проточной воде, прибавляют 3—4 капли раствора ксиленолового оранжевого концентрации 5 г/дм³ и избыточное количество трилона Б оттитровывают 0,025 или 0,05 моль/дм³ раствором цинка до перехода окраски раствора из желтой в красно-фиолетовую. Это количество раствора цинка при расчете массовой доли окиси алюминия не учитывается.

Затем к раствору прибавляют 1,5—2 г фтористого аммония и кипятят 2—3 мин. При этом раствор приобретает вновь желтый цвет. Его быстро охлаждают и титруют 0,025 или 0,05 моль/дм³ раствором цинка до постоянной красно-фиолетовой окраски раствора.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах (определенную по п. 3.1) вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,001274 \cdot 200 \cdot 100}{m \cdot 50},$$

где V — объем раствора цинка, израсходованный на второе титрование, см³;

0,001274 — количество окиси алюминия, соответствующее 0,025 М раствору цинка, г;

m — масса навески концентрата, г.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.1а. Массовую долю окиси алюминия (X) в процентах (определенную по п. 3.2) вычисляют по формуле

$$X = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m},$$

где T — массовая концентрация раствора цинка по окиси алюминия, г/см³;

V — объем раствора цинка, израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески концентрата, г.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

4.2. Разность между результатами двух параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должна превышать значений абсолютных допусковых расхождений сходимости ($d_{\text{н}}$) и воспроизводимости (D), приведенных в таблице.

Массовая доля окиси алюминия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	параллельных определений ($d_{\text{п}}$)	анализов (D)
От 0,20 до 0,40 включ.	0,04	0,06
Св. 0,40 » 0,80 »	0,06	0,09
» 0,80 » 1,60 »	0,15	0,30
» 1,60 » 3,20 »	0,20	0,40
» 3,20 » 6,00 »	0,25	0,50

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Контроль правильности результатов анализа осуществляют методом добавок или по стандартному образцу медного концентрата в соответствии с ГОСТ 27329 не реже одного раза в шесть месяцев.

Результаты анализа проб считаются правильными, если при использовании метода добавок найденная величина добавки отличается от введенной ее величины не более чем на $0,5 \sqrt{D_1^2 + D_2^2}$, где D_1 и D_2 — допускаемое расхождение двух результатов анализа для пробы и пробы с добавкой соответственно.

Если используется стандартный образец, то результаты анализа проб считаются правильными, когда воспроизведенная массовая доля данного компонента в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики не более чем на $0,71D$, приведенного в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Источник излучения на алюминий.

Компрессор воздушный.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:4, 1:100 и раствор 2 моль/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1:10.

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор 10 г/дм³.

Алюминий по ГОСТ 11069.

Стандартные растворы алюминия.

Раствор А: навеску металлического алюминия массой 0,529 г растворяют при нагревании в 20—30 см³ соляной кислоты, добавляя ее небольшими порциями и 3—5 капель азотной кислоты до полного растворения навески. Затем раствор выпаривают до сухих солей, приливают 30—40 см³ воды, 15 см³ соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 1 мг окиси алюминия.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доводят водой до метки.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг окиси алюминия.

5.2. Проведение анализа

5.2.1. Навеску медного концентрата массой 1,00 г помещают в стакан из стеклоглерида или фторопластовый, добавляют 2—3 см³ воды, приливают 5 см³ фтористоводородной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, 2—3 см³ брома.

Накрывают стакан крышкой (фторопластовой или фарфоровой), оставляют без нагревания в течение 20—30 мин, затем снимают крышку и нагревают до полного удаления брома. Добавляют

С. 5 ГОСТ 15934.6—80

10—15 см³ соляной кислоты и выпаривают до сухих солей, приливают еще 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают до сухих солей.

После этого в стакан приливают 10 или 20 см³ соляной кислоты (в зависимости от вместимости мерной колбы), 20—30 см³ воды, нагревают до растворения солей и после охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 или 200 см³, добавляют 3 или 6 см³ раствора хлористого натрия и доводят водой до метки. Одновременно готовят раствор контрольного опыта. Приготовленные растворы следует сразу же переливать во фторопластовый стакан (или в стакан из стеклоуглерода), где проводилось разложение навески, и закрывать крышкой.

Допускается использование фильтра, полученного после отделения кремнекислоты по ГОСТ 15934.4.

Растворы анализируемой пробы, контрольного опыта и растворы сравнения распыляют в пламени ацетилен—закись азота, регистрируя поглощение резонансной линии алюминия при длине волны 309,3 нм.

Условия изменения подбирают в соответствии с используемым прибором.

Массу окиси алюминия определяют по градуировочному графику.

Допускается определение в анализируемом растворе окиси кальция и магния. Для этого необходимо при переведении раствора анализируемой пробы в мерную колбу добавить в нее 10 см³ раствора лантана (5 г/дм³).

5.2.2. Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения: в ряд мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 0; 2,0; 5,0; 10 и 25 см³ стандартного раствора Б; 5,0; 10; 20; 30 и 50 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0; 2; 5; 10; 25; 50; 100; 200; 300 и 500 мг/см³ окиси алюминия. Затем во все колбы добавляют по 10 см³ соляной кислоты, 3 см³ раствора хлористого натрия и доводят водой до метки. Измеряют поглощение и по полученным данным строят график.

5.3. Обработка результатов

5.3.1. Массовую долю окиси алюминия (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1 — массовая концентрация окиси алюминия в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, мг/см³;

V — вместимость мерной колбы, см³;

m — масса навески концентрата, г.

5.3.2. Расхождения результатов параллельных определений и результатов анализов — по п. 4.2.

5.3.3. При разногласиях в оценке массовой доли окиси алюминия применяют титриметрический метод.

Разд. 5. (Введен дополнительно, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю.Н. Семавин, Э.Н. Гадзалов, Э.Б. Маковская, В.Г. Соколова

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30.04.80 № 1981

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15934.6—70

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 61—75	2
ГОСТ 199—78	2
ГОСТ 2082.0—81	1.2
ГОСТ 3117—78	2
ГОСТ 3118—77	2,5.2
ГОСТ 3640—94	2
ГОСТ 3760—79	2,5.2
ГОСТ 3773—72	5.2
ГОСТ 4204—77	2,5.2
ГОСТ 4217—77	2
ГОСТ 4233—77	5.2
ГОСТ 4328—77	2
ГОСТ 4332—76	2,5.2
ГОСТ 4461—77	2,5.2
ГОСТ 4463—76	2
ГОСТ 5457—75	5.2
ГОСТ 7172—76	2
ГОСТ 8864—71	2
ГОСТ 10484—78	2,5.2
ГОСТ 10652—73	2
ГОСТ 11069—74	5.2
ГОСТ 15934.4—80	3.2,5.2.1
ГОСТ 18300—87	2
ГОСТ 20015—88	2
ГОСТ 26100—84	1.2
ГОСТ 27329—87	1.1,4.3

5. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 16.04.91 № 507

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., апреле 1991 г. (ИУС 7—85, 7—91)

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.04.99. Подписано в печать 20.05.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 116 экз. С 2860. Зак. 436.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102