

УСТАНОВКИ ДИСТИЛЛЯЦИОННЫЕ ОПРЕСНИТЕЛЬНЫЕ СТАЦИОНАРНЫЕ

Методы химического анализа накипи и шламов

Stationary distillation desalting units. Methods of chemical analysis
of scale and slurriesГОСТ
26449.4—85МКС 13.060.50; 71.040.40
ОКСТУ 3614

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15 ноября 1985 г. № 3612 дата введения установлена

01.01.87

Настоящий стандарт устанавливает методы химического анализа накипи и шламов на контролируемые компоненты.

Подготовка аппаратуры, реактивов, растворов и общие требования к отбору проб и проведению анализа — по ГОСТ 26449.0—85.

1. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕРИ МАССЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

1.1. Сущность метода

Навеску накипи прокаливают при температуре 900—950 °С и определяют потерю массы при прокаливании взвешиванием.

Метод применяют при определении массовой доли потери массы при прокаливании от 0,2 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,1 %.

1.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы аналитические.

Печь муфельная.

Тигли фарфоровые.

Эксикатор.

1.3. Проведение анализа

Навеску накипи массой 0,5—1,0 г помещают в прокаленный и взвешенный тигель. Тигель с навеской накипи помещают в муфельную печь, доводят температуру в печи до 900—950 °С и прокаливают в течение 2—3 ч, затем охлаждают в эксикаторе до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Последовательные операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют до достижения постоянной массы тигля с остатком. Продолжительность каждого из повторных прокаливаний не менее 1 ч.

1.4. Обработка результатов

1.4.1. Массовую долю потери массы при прокаливании X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с навеской накипи до прокаливания, г; m_2 — масса тигля с остатком накипи после прокаливания, г; m — масса накипи, взятая для анализа, г.

1.4.2. При массе пробы 500 мг допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля потери массы при прокаливании, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля потери массы при прокаливании, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,1	0,07	73	1,6	0,08	5
0,2	0,07	37	2,0	0,08	4
0,4	0,07	18	3,0	0,09	3
0,8	0,07	9	6,0	0,12	2
1,2	0,07	6	10,0 и более	—	1

Примечание к табл. 1—13. При необходимости увеличения или уменьшения массы пробы значения массовой доли определяемых компонентов и допускаемые расхождения в абсолютных единицах следует соответственно уменьшить или увеличить в число раз, кратное увеличению или уменьшению массы пробы.

2. МЕТОДЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОКАЛЕННОГО ОСТАТКА НАКИПИ

2.1. Растворение в соляной кислоте

2.1.1. Аппаратура, реактивы и растворы — по п. 1.2 и перечисленные ниже

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 150—200 см³.

Колбы мерные вместимостью 500 см³.

Палочки стеклянные длиной 100—120 мм.

Стекла часовые.

Мензурка вместимостью 50 см³.

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

2.1.2. Навеску накипи прокаливают в фарфоровом тигле и определяют потерю массы при прокаливании, как указано в разд. 1. Тигель с прокаленным остатком помещают в стакан, добавляют 40—50 см³ раствора соляной кислоты и, нагревая, освобождают тигель с помощью стеклянной палочки от прокаленного остатка, после чего тигель и стеклянную палочку извлекают и ополаскивают над стаканом дистиллированной водой. Стакан накрывают часовым стеклом и кипятят раствор до полного растворения прокаленного остатка.

2.2. Сплавление с гидроокисью натрия

2.2.1. Аппаратура, реактивы и растворы — по п. 1.2 и перечисленные ниже

Весы технические.

Плитка электрическая.

Тигли серебряные.

Стаканы химические вместимостью 150—200 см³.

Палочки стеклянные длиной 100—120 мм.

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Натрия гидроокись.

2.2.2. В серебряный тигель помещают 1,5—2,0 г гидроокиси натрия и выдерживают в муфельной печи при температуре 400—600 °С в течение 30—40 мин, после чего тигель извлекают из муфельной печи и охлаждают до температуры 20—30 °С. Навеску накипи прокаливают в фарфоровом тигле и определяют потерю массы при прокаливании, как указано в разд. 1. Прокаленный остаток переносят в серебряный тигель с гидроокисью натрия, после чего взвешивают фарфоровый тигель. Массу прокаленного остатка в серебряном тигле определяют как разность масс фарфорового тигля с прокаленным остатком и без него. Серебряный тигель выдерживают в муфельной печи при температуре 400—600 °С в течение 30—40 мин. Тигель извлекают из муфельной печи, охлаждают до температуры 40—60 °С и помещают в стакан. Далее растворяют содержимое тигля, как указано в п. 2.1.2.

2.3. Сплавление с углекислым натрием

2.3.1. Аппаратура, реактивы и растворы — по п. 1.2 и перечисленные ниже

Весы технические.

Тигли платиновые.

Стаканы химические вместимостью 150—200 см³.

Палочки стеклянные длиной 100—120 мм.

Мензурка вместимостью 50 см³.

Натрий углекислый.

Кислота соляная.

2.3.2. Навеску накипи прокалывают в фарфоровом тигле и определяют потерю массы при прокаливании, как указано в разд. 1. В платиновый тигель помещают 2,5—5,0 г углекислого натрия и прокаленный остаток из фарфорового тигля. Массу прокаленного остатка в платиновом тигле определяют как разность масс фарфорового тигля с прокаленным остатком и без него.

Содержимое тигля перемешивают стеклянной палочкой, после чего тигель помещают в муфельную печь и выдерживают при температуре 900—950 °С в течение 3—4 ч. Тигель извлекают из муфельной печи, охлаждают до температуры 40—60 °С и помещают в стакан. Далее растворяют содержимое тигля, как указано в п. 2.1.2.

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Кремниевую кислоту выделяют из солянокислого раствора выпариванием с последующим фильтрованием и прокаливанием. Двуокись кремния определяют по разнице массы прокаленного осадка до и после обработки его фтористоводородной кислотой.

Метод применяют при определении массовой доли двуокси кремния от 0,2 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,1 %.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная.

Баня водяная.

Тигли платиновые.

Чашки фарфоровые вместимостью 100 см³.

Палочки стеклянные длиной 50—60 мм.

Воронки стеклянные.

Фильтры ФОС по ГОСТ 12026—76.

Пипетки с делениями вместимостью 10 см³.

Пипетки без делений вместимостью 15, 20, 25 и 50 см³.

Колбы мерные вместимостью 500 см³.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Кислота соляная.

Кислота соляная, разбавленная 1:100.

Кислота серная.

Кислота фтористоводородная.

Метиловый оранжевый, индикатор; готовят по ГОСТ 4919.1—77.

3.3. Проведение анализа

Раствор после разложения накипи, как указано в разд. 2, помещают в фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха, добавляют 10—15 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Добавление соляной кислоты и выпаривание раствора досуха повторяют еще раз, после чего добавляют 10 см³ соляной кислоты и 50 см³ горячей дистиллированной воды. Раствор нагревают до температуры 70—80 °С, выпавший осадок кремниевой кислоты отфильтровывают, промывают разбавленным раствором соляной кислоты, а затем горячей дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции фильтрата (проба с метиловым оранжевым). Фильтрат вместе с промывными водами собирают в мерную колбу, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Фильтр с осадком помещают в тигель и выдерживают в муфельной печи при температуре 900—1000 °С в течение 1,5—2,0 ч, после чего охлаждают в эксикаторе до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Последовательные операции прокалывания, охлаждения и взвешивания по-

вторяют до достижения постоянной массы тигля с осадком. В тигель добавляют 3—4 капли дистиллированной воды, 3—4 капли серной кислоты, 5—6 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Тигель с остатком прокалывают в муфельной печи при температуре 900—1000 °С в течение 10 мин, охлаждают в эксикаторе до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Последовательно операции прокалывания, охлаждения и взвешивания повторяют до достижения постоянной массы тигля с остатком.

Раствор в мерной колбе является исходным для определения кальция, магния, железа, алюминия, меди, сульфатов и фосфора.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю двуокиси кремния X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m — масса накипи, взятая для анализа, г.

3.4.2. При массе пробы 500 мг допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля двуокиси кремния, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля двуокиси кремния, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,1	0,07	73	0,5	0,07	14
0,2	0,07	37	0,6	0,07	12
0,3	0,07	23	0,7	0,07	10
0,4	0,07	18			

4. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ

4.1. Комплексонометрический метод

4.1.1. Сущность метода

Кальций титруют в щелочной среде (рН 12) раствором трилона Б с индикатором-мурексидом. Влияние железа, алюминия, меди, карбонатов и гидрокарбонатов устраняют, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 10. В присутствии фосфора применяют перманганатометрический метод по п. 4.2.

Метод применяют при определении массовой доли кальция от 0,50 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,25 %.

4.1.2. Аппаратура, реактивы и растворы — по ГОСТ 26449.1—85, разд. 11.

4.1.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 2—20 мг кальция, помещают в коническую колбу, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до рН 7, добавляют 90—100 см³ дистиллированной воды и далее проводят анализ, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 11.

4.1.4. Обработка результатов

4.1.4.1. Массовую долю кальция X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,0010 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

0,0010 — масса кальция, эквивалентная массе трилона Б в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³, г;

m — масса накипи, взятая для анализа, г.

4.1.4.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля кальция, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля кальция, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,25	0,16	65	5,00	0,25	5
0,50	0,17	34	10,00	0,30	3
1,00	0,18	18	20,00 и более	—	3
2,00	0,20	10			

4.2. Перманганатометрический метод

4.2.1. Сущность метода

Кальций осаждают щавелевой кислотой в виде щавелевокислого кальция, растворяют в серной кислоте и титруют выделившуюся свободную щавелевую кислоту раствором марганцовокислого калия.

Метод применяют при определении массовой доли кальция от 0,60 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,25 %.

4.2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы технические.

Плитка электрическая.

Стаканы химические вместимостью 400 см³.

Пипетки с делениями вместимостью 10 см³.

Пипетки без делений вместимостью 10 и 20 см³.

Бюретка вместимостью 25 см³.

Мензурки вместимостью 50 и 250 см³.

Воронки стеклянные.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Фильтры ФОМ по ГОСТ 12026—76.

Калий марганцовокислый, раствор с молярной концентрацией эквивалента

$C\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right)$ 0,1 моль/дм³; готовят из стандарт-титра.

Аммоний хлористый, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммиак, разбавленный 1:1.

Аммоний щавелевокислый, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³.

Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Кислота серная, разбавленная 1:10.

Кислота соляная, разбавленная 1:3.

Кислота уксусная, разбавленная 1:9.

Метиловый оранжевый, индикатор: готовят по ГОСТ 4919.1—77.

4.2.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 2—40 мг кальция, помещают в стакан, добавляют 50 см³ дистиллированной воды, 10 см³ раствора хлористого аммония, 20 см³ раствора щавелевой кислоты и 10 см³ раствора уксусной кислоты. Раствор разбавляют дистиллированной водой до 250—300 см³, нагревают до кипения, добавляют 5—8 капель раствора метилового оранжевого и по каплям — раствор аммиака до перехода окраски раствора из красной в желтую. Раствор кипятят в течение 5 мин и выдерживают в течение 2 ч при температуре 30—40 °С, затем осадок отфильтровывают и промывают 2—3 раза горячим раствором щавелевокислого аммония. Осадок щавелевокислого кальция растворяют на фильтре 20 см³ горячего раствора соляной кислоты, фильтр промывают горячей дистиллированной водой, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 3—5 см³ раствора щавелевой кислоты и нейтрализуют раствором аммиака, как указано выше. Ра-

створ нагревают до кипения и выдерживают в течение 2 ч при температуре 30—40 °С. Осадок отфильтровывают, промывают горячей дистиллированной водой, растворяют в горячем растворе серной кислоты. Раствор охлаждают до температуры 20—25 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабозеленой окраски.

Фильтрат является исходным раствором для определения магния гравиметрическим методом.

4.2.4. Обработка результатов

4.2.4.1. Массовую долю кальция X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 0,0020 \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³;

0,0020 — масса кальция, эквивалентная массе марганцовокислого калия в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г;

m — масса накипи, взятая для анализа, г.

4.2.4.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля кальция, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля кальция, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,25	0,19	75	3,00	0,24	8
0,40	0,19	47	4,00	0,24	6
0,60	0,19	32	5,00	0,25	5
0,80	0,19	24	7,00	0,35	5
1,00	0,20	20	10,00	0,40	4
1,50	0,21	14	15,00 и более	—	3
2,00	0,22	11			

5. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИЯ

5.1. Комплексонометрический метод

5.1.1. Сущность метода

Кальций и магний титруют раствором трилона Б в присутствии аммонийно-аммиачного буферного раствора (рН 9—10) с индикатором — хромогеном черным. При обработке результатов учитывают объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция. Влияние железа, алюминия, меди, карбонатов и гидрокарбонатов устраняют, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 10 (в присутствии фосфора применяют гравиметрический метод по п. 5.2).

Метод применяют при определении массовой доли магния от 0,4 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,2 %.

5.1.2. Аппаратура, реактивы и растворы — по ГОСТ 26449.1—85, разд. 10.

5.1.3. Проведение анализа

Исходный раствор из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3) в объеме, равном объему раствора для определения кальция по п. 4.1.3, помещают в коническую колбу, нейтрализуют раствором аммиака до рН 7, добавляют 90—100 см³ дистиллированной воды. Далее проводят анализ, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 10.

5.1.4. Обработка результатов

5.1.4.1. Массовую долю магния X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V) \cdot 0,0006 \cdot 100}{m},$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция и магния, см³;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в соответствии с п. 4.1.4.1, см³;

0,0006 — масса магния, эквивалентная массе трилона Б в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³, г;

m — масса накипи, взятая для анализа, г.

5.1.4.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля магния, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля магния, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,1	0,14	70	2,0	0,16	8
0,4	0,14	35	5,0	0,25	5
0,5	0,14	28	10,0 и более	—	3
1,0	0,14	14			

5.2. Гравиметрический метод

5.2.1. Сущность метода

Магний осаждают фосфорнокислым аммонием в виде магнийаммония фосфорнокислого. Осадок отфильтровывают, прокаливают и взвешивают.

Метод применяют при определении массовой доли магния от 0,2 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,1 %.

5.2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная.

Плитка электрическая.

Тигли фарфоровые.

Фильтры ФОМ по ГОСТ 12026—76.

Воронки стеклянные.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Стаканы химические вместимостью 400 см³.

Пипетки с делениями вместимостью 5 см³.

Пипетки без делений вместимостью 15 см³.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Аммиак, разбавленный 1:2,5 и 1:10.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

5.2.3. Проведение анализа

Исходный раствор после отделения кальция (см. п. 4.2.3) помещают в стакан, упаривают до объема 100—200 см³, добавляют 2—3 см³ раствора соляной кислоты и 15 см³ раствора фосфорнокислого аммония. Раствор нагревают до температуры 70—80 °С и при перемешивании добавляют аммиак, разбавленный 1:2,5, до выпадения осадка, затем добавляют избыток раствора аммиака (20 см³ на 100 см³ раствора). Раствор перемешивают и выдерживают в течение 12—14 ч. Осадок отфильтровывают, промывают 3—4 раза аммиаком, разбавленным 1:10, растворяют в горячей соляной кислоте, фильтр промывают горячей дистиллированной водой, собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором проводилось осаждение, добавляют 15 см³ раствора фосфорнокислого аммония и раствор аммиака, как указано выше. Раствор перемешивают и выдерживают в течение 3—4 ч. Осадок отфильтровывают, промывают аммиаком, разбавленным 1:10, до исчезновения реакции на хлор-ион (проба с раствором азотнокислого серебра). Осадок с фильтром помещают в прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи при температуре 900—1000 °С в течение 20—30 мин.

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе до температуры окружающего воздуха и взвешивают. Последовательные операции прокаливания, охлаждения и взвешивания повторяют до достижения постоянной массы тигля с осадком.

5.2.4. Обработка результатов

5.2.4.1. Массовую долю магния X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,2184 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком, г;

m_2 — масса тигля без осадка, г;

0,2184 — коэффициент для пересчета массы пирофосфорнокислого магния на массу магния;

m — масса накали, взятая для анализа, г.

5.2.4.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля магния, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля магния, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,1	0,08	75	1,0	0,09	9
0,2	0,08	38	1,5	0,10	7
0,3	0,08	27	2,0	0,12	6
0,5	0,08	16	3,0	0,12	4
0,7	0,08	12	5,0 и более	—	3

6. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

6.1. Сущность метода

Ионы двух- и трехвалентного железа образуют с сульфосалицилатами комплексное соединение, раствор которого в щелочной среде окрашен в желтый цвет. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре.

Метод применяют при определении массовой доли железа от 0,010 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,004 %.

6.2. Аппаратура, реактивы и растворы — по ГОСТ 26449.1—85, разд. 16.

6.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 10—100 мкг железа, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Далее проводят анализ, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 16.

6.4. Построение градуировочного графика, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 16.

6.5. Обработка результатов

6.5.1. Массовую долю железа X в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса железа в пробе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса накали, взятая для анализа, мкг.

6.5.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля железа, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля железа, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,004	0,003	75	0,050	0,007	14
0,010	0,003	30	0,070	0,008	11
0,020	0,004	20	0,100 и более	—	11
0,030	0,005	17			

7. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНОНА

7.1. Сущность метода

Алюминий образует с алюминоном в уксуснокислой среде при pH 4,5—4,6 комплексное соединение красного цвета. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Влияние железа устраняют добавлением аскорбиновой кислоты, влияние меди — добавлением тиомочевины.

Метод применяют при определении массовой доли алюминия от 0,015 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,006 %.

7.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр.

Весы технические.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³.

Пипетки с делениями вместимостью 5 и 10 см³.

Пипетки без делений вместимостью 20 см³.

Фильтры ФОС по ГОСТ 12026—76.

Воронки стеклянные.

Мензурка вместимостью 500 см³.

Раствор буферный (pH 4,5—4,6); готовят следующим образом: 115 г уксуснокислого натрия растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, добавляют 75 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают; pH раствора проверяют на pH-метре.

Алюминон, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Основной стандартный раствор, 1 см³ раствора содержит 1 мг алюминия; готовят по ГОСТ 4212—76.

Рабочий стандартный раствор; 1 см³ раствора содержит 10 мкг алюминия; готовят разделением основного стандартного раствора.

7.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 10—70 мкг алюминия, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1—2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, через 5—10 мин добавляют 20 см³ буферного раствора, 2 см³ раствора алюминона, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (длина волны $\lambda = 540$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду. Массу алюминия в пробе находят по градуировочному графику.

7.4. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 см³ рабочего стандартного раствора, что должно соответствовать 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 мкг алюминия. Далее анализ проводят, как указано в п. 7.3. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы алюминия строят градуировочный график.

7.5. Обработка результатов

7.5.1. Массовую долю алюминия X в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса алюминия в пробе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса накали, взятая для анализа, мкг.

7.5.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 8.

Таблица 8

Массовая доля алюминия, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля алюминия, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,006	0,005	79	0,040	0,006	15
0,010	0,005	50	0,050	0,007	13
0,015	0,005	30	0,060	0,007	12
0,020	0,005	25	0,070	0,008	11
0,030	0,005	17	0,080 и более	—	10

8. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

8.1. Сущность метода

Медь образует с диэтилдитиокарбаматом натрия прочное окрашенное в желто-коричневый цвет соединение, которое экстрагируют хлороформом. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Влияние никеля, марганца и железа устраняют добавлением растворов трилона Б и лимоннокислого аммония.

Метод применяют при определении массовой доли меди от 0,05 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,02 %.

8.2. Аппаратура, реактивы и растворы — по ГОСТ 26449.1—85, разд. 19.

8.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 5—100 мкг меди, помещают в делительную воронку, добавляют 90—100 см³ дистиллированной воды, 5 см³ раствора лимоннокислого аммония, 10 см³ раствора трилона Б, 10 см³ раствора аммиака, 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 10 см³ хлороформа. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин. После отстаивания слой хлороформа сливают через фильтр в мерную колбу вместимостью 25 см³. Экстракцию проводят два раза. Объем экстрактов доводят хлороформом до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (длина волны $\lambda = 430$ нм) в кювете с крышкой, толщина поглощающего свет слоя — 20 мм. В качестве раствора сравнения используют хлороформ. Массу меди в пробе находят по градуировочному графику.

8.4. Построение градуировочного графика

В делительные воронки помещают 1, 2, 3, 4, 7, 10, 15, 20 см³ рабочего стандартного раствора, что должно соответствовать 5, 10, 15, 20, 35, 50, 75, 100 мкг меди и далее проводят анализ, как указано в п. 8.3. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы меди строят градуировочный график.

8.5. Обработка результатов

8.5.1. Массовую долю меди X в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса меди в пробе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса накали, взятая для анализа, мкг.

8.5.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 9.

Таблица 9

Массовая доля меди, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля меди, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относитель- ных единицах		в абсолютных единицах	в относи- тельных единицах
0,02	0,015	75	0,20	0,030	15
0,04	0,017	42	0,30	0,040	13
0,05	0,018	36	0,50	0,055	11
0,07	0,020	28	0,70 и более	—	10
0,10	0,025	25			

9. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФАТОВ

9.1. Сущность метода — по ГОСТ 26449.1—85.

Метод применяют при определении массовой доли сульфатов от 0,4 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,2 %.

9.2. Аппаратура, реактивы и растворы — по ГОСТ 26449.1—85, разд. 13.

9.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 5—250 мг сульфатов, помещают в стакан. Далее проводят анализ, как указано в ГОСТ 26449.1—85, разд. 13.

9.4. Обработка результатов

9.4.1. Массовую долю сульфатов X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,4115 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком, г;

m_2 — масса тигля без осадка, г;

0,4115 — коэффициент для пересчета массы сернокислого бария на массу сульфатов;

m — масса накали, взятая для анализа, г.

9.4.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 10.

Таблица 10

Массовая доля сульфатов, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля сульфатов, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относитель- ных единицах		в абсолютных единицах	в относи- тельных единицах
0,2	0,15	75	2,0	0,18	9
0,3	0,15	50	4,0	0,24	6
0,4	0,15	38	8,0	0,32	4
0,5	0,16	31	12,0	0,36	3
0,7	0,16	23	16,0	0,48	3
1,0	0,17	17	20,0	0,60	3
1,5	0,18	12			

10. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОССТАНОВИТЕЛЯ—ТИОМОЧЕВИНЫ

10.1. Сущность метода

С молибденовокислым аммонием фосфаты образуют гетерополиоксиды, восстанавливаемую тиомочевинной в присутствии ионов меди до фосфоромолибденового комплекса, раствор которого окрашен в синий цвет. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре.

Метод применяют при определении массовой доли фосфора от 0,02 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,01 %.

10.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр.

Весы технические.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³.

Пипетки с делениями вместимостью 5 и 10 см³.

Мензурка вместимостью 50 и 1000 см³.

Воронки лабораторные диаметром 50—100 мм.

Фильтры ФОС по ГОСТ 12026—76.

Аммиак водный, разбавленный 1:1.

Квасцы железомонийные, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³; готовят следующим образом: 10 г железомонийных квасцов растворяют в 40 см³ горячей дистиллированной воды, добавляют 5 см³ соляной кислоты, фильтруют и доводят объем раствора до 100 см³.

Кислота соляная, раствор плотностью 1,105 г/см³; готовят следующим образом: 517,8 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Смесь для восстановления; готовят следующим образом: к 700 см³ раствора тиомочевины добавляют 150 см³ раствора сернокислой меди. Смесь выдерживают в течение 24 ч и фильтруют.

Основной стандартный раствор, 1 см³ раствора содержит 1 мг фосфора; готовят по ГОСТ 4212—76.

Рабочий стандартный раствор, 1 см³ раствора содержит 10,0 мкг фосфора; готовят разделением основного стандартного раствора.

10.3. Проведение анализа

Объем исходного раствора из мерной колбы после отделения кремниевой кислоты (см. п. 3.3), содержащий 20—100 мкг фосфора, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2 см³ раствора железомонийных квасцов и нейтрализуют раствором аммиака до выпадения гидроксида железа, которую растворяют в соляной кислоте, добавляя ее по каплям. К полученному раствору добавляют 2 см³ раствора соляной кислоты и 10 см³ смеси для восстановления. Через 2—3 мин в раствор вводят 10 см³ раствора соляной кислоты и по каплям при перемешивании 8 см³ раствора молибденовокислого аммония. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром (длина волны $\lambda = 690$ нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду с добавлением всех реактивов. Массу фосфора в пробе находят по градуировочному графику.

10.4. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 2, 4, 6, 8, 10 см³ рабочего стандартного раствора, что должно соответствовать 20, 40, 60, 80, 100 мкг фосфора и далее анализ проводят, как указано в п. 10.3.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массы фосфора строят градуировочный график.

10.5. Обработка результатов

10.5.1. Массовую концентрацию фосфора X в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса фосфора в пробе, найденная по градуировочному графику, мкг;

m — масса накипи, взятая для анализа, мкг.

10.5.2. При массе пробы 100 мг в аликвотной части раствора допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 11.

Таблица 11

Массовая доля фосфора, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля фосфора, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относитель- ных единицах		в абсолютных единицах	в относи- тельных единицах
0,010	0,008	80	0,060	0,011	19
0,015	0,008	55	0,070	0,012	18
0,020	0,008	40	0,080	0,013	17
0,030	0,009	30	0,100	0,014	14
0,040	0,010	25	0,200 и более	—	11
0,050	0,011	21			

11. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОНАТОВ

11.1. Метод с отгонкой двуокиси углерода

11.1.1. Сущность метода

Навеску накипи разлагают соляной кислотой, выделившуюся двуокись углерода поглощают раствором гидроокиси бария, избыток которого оттитровывают раствором щавелевой кислоты с индикатором — фенолфталеином.

Метод применяют при определении массовой доли карбонатов от 1,00 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,45 %.

11.1.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы аналитические.

Плитка электрическая.

Установка для отгонки двуокиси углерода, состоящая из колбы-реактора, холодильника, капельной воронки, четырех склянок Дрекселя и аспиратора.

Бутыли вместимостью 3—5 дм³ с пробками.

Колбы мерные вместимостью 1000 см³.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Бюретка вместимостью 25 см³.

Бария гидроокись, раствор с молярной концентрацией эквивалента $C\left(\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{OH})_2\right)$

0,1 моль/дм³; готовят следующим образом: 23 г гидроокиси бария помещают в бутылку, растворяют в 2,5 дм³ дистиллированной воды, бутылку закрывают пробкой и дают раствору отстояться. При помощи сифона раствора переливают в другую бутылку, закрывают пробкой, через которую проходят две трубки: одна — длинная, соединяющая бутылку с бюреткой, другая — короткая, соединяющая бутылку со склянкой, содержащей раствор гидроокиси натрия для поглощения двуокиси углерода из воздуха.

Кислота щавелевая, стандарт-титр.

Кислота щавелевая, раствор с молярной концентрацией эквивалента $C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\right)$

0,1 моль/дм³; готовят из стандарт-титра.

Натрия гидроокись, раствор с массовой концентрацией 400 г/дм³.

Кислота соляная, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³; готовят следующим образом: 113 см³ соляной кислоты помещают в мерную колбу, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Фенолфталеин, индикатор; готовят по ГОСТ 4919.1—77.

11.1.3. Определение поправочного коэффициента к раствору гидроокиси бария

В коническую колбу перемещают 10 см³ раствора гидроокиси бария, добавляют 90—100 см³ дистиллированной воды, 3—5 капель фенолфталеина и титруют раствором щавелевой кислоты до исчезновения розовой окраски.

Поправочный коэффициент K вычисляют по формуле

$$K = \frac{V}{10},$$

где V — объем раствора щавелевой кислоты, израсходованный на титрование, см³.

11.1.4. Проведение анализа

Массу накипи, содержащую 5—15 мг двуокиси углерода, помещают в колбу-реактор. В склянки Дрекселя наливают по 25 см³ раствора гидроокиси бария. Колбу соединяют с холодильником, вставляют в него капельную воронку, через которую вводят 40 см³ раствора соляной кислоты в колбу-реактор. Кран у последней склянки должен быть открыт. Закрывают кран капельной воронки и содержимое колбы кипятят в течение 10—15 мин. После чего включают аспиратор, открыв кран капельной воронки, соединенной со склянками, наполненными раствором гидроокиси натрия. В течение 30 мин воздух равномерно пропускают через систему склянок со скоростью 1—2 пузырька в секунду. В последней склянке раствор гидроокиси бария должен оставаться прозрачным. Отключают первую склянку, обмывают внутреннюю поверхность трубки дистиллированной водой, добавляют 3—5 капель раствора фенолфталеина, закрывают склянку пробкой с отверстием, в которое пропускают конец бюретки с раствором щавелевой кислоты и оттитровывают не вступившую в реакцию гидроокись бария. Таким же образом титруют растворы в других склянках.

11.1.5. Обработка результатов

11.1.5.1. Массовую долю карбонатов X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 \cdot K - V_2) \cdot 0,0030 \cdot 100}{m},$$

где V_1 — объем раствора гидроокиси бария, добавленный во все склянки, см³;

K — поправочный коэффициент к раствору гидроокиси бария;

V_2 — суммарный объем раствора щавелевой кислоты, израсходованный на титрование, см³;

0,0030 — масса карбонатов, эквивалентная массе щавелевой кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г;

m — масса накипи, взятая для анализа, г.

11.1.5.2. При массе навески накипи 100 мг допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 12.

Таблица 12

Массовая доля карбонатов, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля карбонатов, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,45	0,33	74	5,00	0,40	8
0,50	0,33	67	7,50	0,49	7
1,00	0,35	35	10,00	0,55	6
1,50	0,36	24	15,00	0,60	4
2,00	0,37	19	20,00	0,72	4
2,50	0,38	15	25,00 и более	—	3
3,50	0,39	11			

11.2. Метод без отгонки двуокиси углерода

11.2.1. Сущность метода

Навеску накипи растворяют в растворе соляной кислоты и затем оттитровывают избыток кислоты раствором гидроокиси натрия в присутствии индикатора — метилового красного.

В присутствии фосфора, железа и меди применяют метод с отгонкой двуокиси углерода (п. 11.1).

Метод применяют при определении массовой доли двуокиси углерода от 0,60 % и более.

Нижний предел обнаружения составляет 0,25 %.

11.2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Весы аналитические.

Плитка электрическая.

Колбы конические вместимостью 250 см³ с пробками, со вставленными в них стеклянными трубками диаметром 3—5 мм, длиной 250 мм.Бюретка вместимостью 25 см³.

Натрия гидроокись, стандарт-титр.

Натрия гидроокись, раствор с молярной концентрацией эквивалента C (NaOH) 0,1 моль/дм³; готовят из стандарт-титра.

Кислота соляная, стандарт-титр.

Кислота соляная, раствор с молярной концентрацией эквивалента C (HCl) 0,1 моль/дм³; готовят из стандарт-титра.

Метиловый красный, индикатор; готовят по ГОСТ 4919.1—77.

11.2.3. Проведение анализа

Массу накипи, содержащую 5—15 мг двуокиси углерода, помещают в коническую колбу, добавляют 3—4 капли дистиллированной воды, 25 см³ раствора соляной кислоты, закрывают колбу пробкой и доводят раствор до кипения. Затем охлаждают до температуры 20—25 °С, добавляют 2—3 капли раствора метилового красного и титруют раствором гидроокиси натрия до перехода окраски раствора из красной в желтую.

11.2.4. Обработка результатов

11.2.4.1. Массовую долю карбонатов X в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,0030}{m} \cdot 100,$$

где V_1 — объем раствора соляной кислоты, см³; V_2 — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование, см³;0,0030 — масса карбонатов, эквивалентная массе соляной кислоты в 1 см³ раствора с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, г; m — масса накипи, взятая для анализа, г.

11.2.4.2. При массе пробы 100 мг допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 13.

Таблица 13

Массовая доля карбонатов, %	Допускаемое расхождение, %		Массовая доля карбонатов, %	Допускаемое расхождение, %	
	в абсолютных единицах	в относительных единицах		в абсолютных единицах	в относительных единицах
0,25	0,19	75	4,00	0,24	6
0,40	0,19	47	5,00	0,24	5
0,60	0,19	37	6,00	0,24	4
0,70	0,19	27	7,00	0,28	4
1,00	0,20	20	8,00	0,32	4
1,50	0,21	14	10,00	0,40	4
2,00	0,22	11	15,00 и более	—	3
3,00	0,24	8			

12. АНАЛИЗ ШЛАМОВ

Шламы отделяют от соленых вод фильтрованием с последующим высушиванием, взвешиванием, как указано в разд. 2 ГОСТ 26449.1—85. Проведение химического анализа — как указано в разд. 2—11.