МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

## Методы определения окиси магния

**ГОСТ 13997.9—84**

Zirconium containing refractory materials and products.
Methods for determination of magnesium oxide

МКС 81.080
ОКСТУ 1509

**Дата введения 01.07.85**

Настоящий стандарт устанавливает методы определения окиси магния в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих: метод обратного комплексонометрического титрования с использованием индикатора ПАН (при массовой доле окиси магния от 0,2 до 10 %); атомно-абсорбционный метод определения окиси магния (при массовой доле окиси магния от 0,2 до 5 %); прямой комплексонометрический метод определения окиси магния (при массовой доле окиси магния до 1 %, свыше 2 %) в материалах и изделиях огнеупорных с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4431—83 в части комплексонометрического метода определения окиси магния в огнеупорных материалах и изделиях, с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13997.0.

## 2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

### 2.1. Сущность метода

Метод основан на обратном комплексонометрическом титровании суммы окисей кальция и магния с индикатором ПАН при pH 10 в растворе после отделения циркония (гафния), титана, алюминия и железа уротропином. Массовую долю окиси магния вычисляют по разности суммы массовых долей окислов кальция и магния и массовой доли окиси кальция.

### 2.2. Реактивы и растворы

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652; раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б 0,025 моль/дм$^3$.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации эквивалента меди сернокислой 0,05 моль/дм$^3$: 12,5 г сернокислой меди растворяют в воде, приливают 2 см$^3$ серной кислоты плотностью 1,84 г/см$^3$ и доводят водой до 1000 см$^3$.

Индикатор 1,2-(пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН), спиртовой раствор с массовой долей 0,2 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор с массовой долей 25 %.

Раствор аммиачный буферный pH 10: 67,5 г хлористого аммония растворяют в воде, приливают 570 см$^3$ раствора аммиака с массовой долей, равной 25 %, и доводят водой до 1000 см$^3$.

Уротропин (гексаметилентетрамин), растворы с массовой долей 30 и 1 %.

Магний сернокислый по ГОСТ 4523, х. ч.



gost.e-ecolog.ru

Стандартный раствор сернокислого магния с молярной концентрацией сернокислого магния 0,05 моль/дм$^3$: 12,3235 г сернокислого магния растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$.

Стандартный раствор сернокислого магния с массовой концентрацией окиси магния ($C$) 0,002015 г/см$^3$.

Устанавливают соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди: отмеряют бюреткой 10 см$^3$ трилона Б в коническую колбу вместимостью 300 см$^3$, прибавляют примерно 100 см$^3$ воды, 15—20 см$^3$ аммиачного буферного раствора с pH 10, 5—7 капель индикатора ПАН и титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

Для оценки соотношения растворов проводят не менее трех титрований и берут среднее арифметическое значение объемов раствора сернокислой меди, израсходованных на титрование.

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди ($K$) рассчитывают по формуле

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

где $V$ — объем раствора трилона Б, взятый для установки соотношения, см$^3$;

$V_1$ — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, см$^3$.

2.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния

В коническую колбу вместимостью 300 см$^3$ отбирают пипеткой 10 см$^3$ стандартного раствора сернокислого магния, приливают примерно 100 см$^3$ воды, 35 см$^3$ трилона Б, 10—15 см$^3$ аммиачного буферного раствора с pH 10 и 5—7 капель спиртового раствора индикатора ПАН. Избыток раствора трилона Б оттитровывают 0,05 моль/дм$^3$ раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Для установки массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния проводят не менее трех титрований.

Массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_2$), выраженную в г/см$^3$ окиси магния, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{C \cdot 10}{V - K \cdot V_1},$$

где $C$ — массовая концентрация стандартного раствора сернокислого магния, выраженная в г/см$^3$ окиси магния;

10 — объем стандартного раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см$^3$;

$V$ — объем прилитого раствора трилона Б, см$^3$;

$V_1$ — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование избытка раствора трилона Б, см$^3$;

$K$ — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

2.2, 2.2.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**2.3. Проведение анализа**

2.3.1. Отбирают аликвотную часть, равную 50 см$^3$ от раствора 1 по ГОСТ 13997.3, разд. 2 (или сплавляют 0,2 г материала при массовой доле окиси магния менее 0,2 %), в стакан вместимостью 250—300 см$^3$, приливают 2 г хлористого аммония, нейтрализуют раствором аммиака до сиреневого цвета бумаги конго, приливают 20 см$^3$ раствора уротропина с массовой концентрацией 30 % и оставляют на 10 мин на закрытой электрической плитке (не выше 80 °С). Фильтрование проводят через фильтр диаметром 1 см «красная лента», собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 300—500 см$^3$. Осадок промывают 5—7 раз подогретым до 50 °С раствором уротропина с массовой концентрацией 1 %. К полученному раствору (объем около 120—130 см$^3$) прибавляют 15 см$^3$ раствора трилона Б, 10 см$^3$ аммиачного буферного раствора с pH 10, 5 капель спиртового раствора индикатора ПАН с массовой долей 0,2 % и титруют избыток трилона Б раствором сернокислой меди до перехода желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**2.4. Обработка результатов**

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

$$X_1 = \left( \frac{V - K \cdot V_1}{m} - \frac{X}{C_1 \cdot 100} \right) C_2 \cdot 100,$$

где $V$ — объем раствора трилона Б, добавленный с избытком для связывания в комплекс кальция и магния, см$^3$;

$V_1$ — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование избытка раствора трилона Б, см$^3$;

$m$ — масса навески пробы, взятая для титрования в аликвотной части раствора, г;

$K$ — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди;

$X$ — массовая доля окиси кальция, определенная по ГОСТ 13997.8;

$C_1$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ окиси кальция, установленная по ГОСТ 13997.8;

$C_2$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ окиси магния.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси магния приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Массовая доля окиси магния, % | Δ, % | Допускаемое расхождение, % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $d_к$ | $d_2$ | δ |
| От 0,2 до 0,5 включ. | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,04 |
| Св. 0,5 » 1 » | 0,08 | 0,10 | 0,09 | 0,05 |
| » 1 » 2 » | 0,11 | 0,14 | 0,12 | 0,07 |
| » 2 » 5 » | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| » 5 » 10 » | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 |

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

**3.1. Сущность метода**

Метод основан на сплавлении пробы анализируемого материала с пиросернокислым калием или со смесью для сплавления и растворения сплава в соляной кислоте. Абсорбцию раствора измеряют в присутствии лантана в пламени воздух—ацетилен при длине волны 285,2 нм.

**3.2. Аппаратура, реактивы и растворы**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр типа Сатурн или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения.

Лампа с полым катодом для определения магния.

Баллон с ацетиленом.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, типа СО-45А.

Печь муфельная с нагревом 900—1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563, № 100—7, 100—9.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоживают по ГОСТ 13997.3.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Смесь для сплавления, состоящая из безводных натрия углекислого и натрия тетраборнокислого и углекислого калия в соотношении 1:1:1.

Смесь для сплавления, состоящая из безводных натрия углекислого и тетраборнокислого в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 1:4 и раствор молярной концентрации эквивалента соляной кислоты 2 моль/дм$^3$.

Лантана окись.

Окись магния, ос. ч., или магний металлический с массовой долей магния 99,99 %.

Циркония хлорокись, х. ч.

Стандартный раствор магния: 0,5 г окиси магния растворяют в 50 см$^3$ соляной кислоты (1:4), охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор магния с массовой концентрацией магния 0,001 г/см$^3$ (раствор А).

Градуировочный стандартный раствор магния готовят из раствора А: 10 см$^3$ стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, доводят до метки водой и

перемешивают. Градуировочный стандартный раствор магния с массовой концентрацией магния 0,00002 г/см$^3$ (раствор Б).

Раствор лантана: 29,25 г окиси лантана смешивают с 30 см$^3$ воды, добавляют соляную кислоту порциями по 25 см$^3$ ($d$ 1,19 г/см$^3$) два раза, после растворения навески раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хлористого лантана с массовой концентрацией лантана 0,1 г/см$^3$.

Стандартный раствор двуокиси циркония: навеску хлорокиси циркония 13—14 г растворяют в 50—80 см$^3$ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм$^3$ в стакане вместимостью 200 см$^3$. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, доливают этим же раствором соляной кислоты до метки и перемешивают.

Стандартный раствор соли циркония с массовой концентрацией двуокиси циркония около 0,005 г/см$^3$.

Раствор фона 1: 2—3 г пиросернокислого калия растворяют в 50 см$^3$ раствора соляной кислоты (1:4), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор фона 2 — по ГОСТ 13997.8, разд. 4.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**3.3. Проведение анализа**

3.3.1. Для определения магния атомно-абсорбционным методом используют растворы, подготовленные по ГОСТ 13997.8, разд. 4.

Аликвотные части раствора отбирают в зависимости от массовой доли окиси магния в соответствии с табл. 1а.

Таблица 1а*

| Массовая доля окиси магния, % | Аликвотная часть исходного раствора, см$^3$ |
|---|---|
| От 0,2 до 1,0 включ. | 25 |
| Св. 1,0 » 2,5 » | 10—20 |
| » 2,5 » 5,0 » | 5 |

Атомную абсорбцию магния измеряют в пламени воздух—ацетилен при длине волны 285,2 нм.

Массовую долю магния в граммах определяют по градуировочному графику, построенному в условиях проведения анализа.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см$^3$ помещают по 10 см$^3$ раствора двуокиси циркония и раствора лантана, по 25 см$^3$ соответствующего раствора фона. Затем прибавляют соответственно 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0, 13,0 см$^3$ градуировочного стандартного раствора (Б) магния. Колбы доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию магния в условиях проведения анализа. По найденным значениям абсорбции и соответствующим им массам магния в граммах строят градуировочный график.

Градуировочный график строят один раз в смену при проведении партии анализов, используя ранее приготовленные растворы магния.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**3.4. Обработка результатов**

3.4.1. Массовую долю окиси магния ($X_2$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где $m_1$ — масса магния, найденная по градуировочному графику, г;

$m$ — масса навески пробы, содержащаяся в 100 см$^3$ конечного раствора, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси магния приведены в п. 2.4.2.

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

---

* Табл. 2. **(Исключена, Изм. № 1).**

## 4. ПРЯМОЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

**(в материалах и изделиях огнеупорных, содержащих двуокись циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)**

**4.1. Сущность метода**

Метод основан на сплавлении пробы со смесью углекислого натрия и тетраборнокислого натрия, выщелачивании сплава, осаждении гидроокисей циркония (гафния), алюминия, железа и титана раствором гексаметилентетрамина и прямом комплексонометрическом титровании суммы окислов кальция и магния при pH 10 в присутствии индикатора эриохрома черного Т или метилтимолового синего.

Массовую долю окиси магния вычисляют по разности суммарной массовой доли окислов кальция и магния и массовой доли окиси кальция.

**4.2. Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с нагревом до 1000—1100 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563, № 100—9 или 100—10.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый безводный: тетраборнокислый натрий 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоживают по ГОСТ 13997.3.

Смесь для сплавления: углекислый натрий и тетраборнокислый натрий безводные смешивают в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 1:9.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 ($d$ 0,91 г/см$^3$) и разбавленный 1:1.

Гексаметилентетрамин (уротропин) и раствор с массовой долей 30 %.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор с массовой долей 20 %, хранят в полиэтиленовом сосуде.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Раствор буферный pH 10: 70 г хлористого аммония смешивают с 570 см$^3$ водного аммиака и разбавляют водой до 1000 см$^3$.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

Триэтаноламин, раствор с массовой долей 25 %.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Индикатор эриохром черный Т (хромоген черный, специальный ЕТ-00), смесь с хлористым натрием в соотношении 1:100: 0,1 г индикатора и 10 г хлористого натрия растирают в агатовой ступке. Смесь хранят в герметически закрытой темной банке, пригодна для употребления в течение 10—12 мес.

Индикатор метилтимоловый синий, смесь с хлористым калием в соотношении 1:100: 0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия.

Магний металлический 99,99.

Магний хлористый, стандартный раствор молярной концентрации эквивалента 0,025 моль/дм$^3$: 0,6080 г металлического магния, предварительно обработанного раствором соляной кислоты (1:9) и высушенного, помещают в стакан вместимостью 400 см$^3$ и растворяют при нагревании в 20 см$^3$ раствора соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор хлористого магния с массовой концентрацией окиси магния 0,001008 г/см$^3$ ($C$). Коэффициент пересчета с металлического магния на окись магния равен 1,6575.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б 0,025 моль/дм$^3$: 9,3057 г трилона Б растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, доливают до метки водой и перемешивают; раствор хранят в сосуде из пластмассы.

4.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния

В стакан вместимостью 600 см$^3$ отбирают бюреткой 50 см$^3$ стандартного раствора хлористого магния, нейтрализуют раствором аммиака, добавляют 0,3 г гидроксиламина солянокислого, 2—5 см$^3$ раствора триэтаноламина, 20 см$^3$ буферного раствора и разбавляют водой до 100 см$^3$. После добавления около 0,1 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с хлористым натрием винно-красный раствор титруют раствором трилона Б до синей окраски.

В случае применения смеси метилтимолового синего с хлористым калием раствор титруют до изменения синей окраски в серую.

Массовую концентрацию трилона Б ($C_1$), выраженную в г/см$^3$ окиси магния, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{V \cdot C}{V_1},$$

где $V$ — объем стандартного раствора хлористого магния, см$^3$;

$C$ — массовая концентрация стандартного раствора хлористого магния, выраженная в г/см$^3$ окиси магния;

$V_1$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см$^3$.

Теоретическая массовая концентрация раствора трилона Б 0,025 моль/дм$^3$, выраженная в г/см$^3$ окиси магния, равна 0,001008.

**4.3. Проведение анализа**

4.3.1. Подготовку исходного раствора для определения окиси магния проводят по ГОСТ 13997.8, разд. 6, используя навеску пробы массой 1,0 г или аликвотную часть фильтрата 1, полученного при проведении анализа по определению массовой доли окиси кальция по ГОСТ 13997.8, разд. 6.

4.3.2. Для определения суммарной массовой доли окислов кальция и магния 100 см$^3$ фильтрата 1, полученного по ГОСТ 13997.8, разд. 6, переносят в коническую колбу вместимостью 500 см$^3$, добавляют 0,3 г гидроксиламина солянокислого, 2—3 см$^3$ раствора триэтаноламина, 20 см$^3$ буферного раствора и около 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т с хлористым натрием. Виннокрасный раствор титруют раствором трилона Б до синей окраски. В случае применения смеси индикатора метилтимолового синего с хлористым калием раствор титруют до изменения синей окраски в серую.

4.3.3. Для определения суммарной массовой доли окислов кальция и магния можно использовать аликвотную часть раствора после выделения двуокиси кремния по ГОСТ 13997.3 (раствор 1). Осаждение гидроокисей циркония (гафния), алюминия, железа, титана проводят по ГОСТ 13997.8, разд. 6.

**4.4. Обработка результатов**

4.4.1. Массовую долю окиси магния ($X_3$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V_3 - V_2) \cdot C_1 \cdot V_4 \cdot 100}{m \cdot V_5},$$

где $V_2$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция по ГОСТ 13997.8, разд. 6, см$^3$;

$V_3$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы окислов кальция и магния, см$^3$;

$C_1$ — массовая концентрация 0,025 моль/дм$^3$ раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ окиси магния;

$V_4$ — общий объем исходного раствора анализируемого материала, см$^3$;

$m$ — масса навески, г;

$V_5$ — объем аликвотной части исходного раствора, см$^3$.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

| Массовая доля окиси магния, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % |
|---|---|
| До 1,0 включ. | 0,10 |
| Св. 1,0 | 0,15 |

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР**

   **РАЗРАБОТЧИКИ**

   **Л.А. Коробка, Г.И. Дмитренко, Л.А. Павлова**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.09.84 № 3243**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13997.7—78**

4. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 4431—83 в части комплексонометрического метода**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта | Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта |
|---|---|---|---|
| ГОСТ 83—79 | 3.2, 4.2 | ГОСТ 5456—79 | 4.2 |
| ГОСТ 3118—77 | 3.2, 4.2 | ГОСТ 6563—75 | 3.2, 4.2 |
| ГОСТ 3760—79 | 2.2, 4.2 | ГОСТ 7172—76 | 3.2 |
| ГОСТ 3773—72 | 2.2, 4.2 | ГОСТ 10652—73 | 2.2, 4.2 |
| ГОСТ 4165—78 | 2.2 | ГОСТ 13997.0—84 | 1.1 |
| ГОСТ 4199—76 | 3.2, 4.2 | ГОСТ 13997.3—84 | 2.3.1, 3.2, 4.2, 4.3.3 |
| ГОСТ 4221—76 | 3.2 | ГОСТ 13997.8—84 | 2.4.1, 3.2, 3.3.1, 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.4.1 |
| ГОСТ 4233—77 | 4.2 | | |
| ГОСТ 4234—77 | 4.2 | ГОСТ 18300—87 | 2.2 |
| ГОСТ 4523—77 | 2.2 | ГОСТ 24363—80 | 4.2 |

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в ноябре 1989 г. (ИУС 2—90)**



gost.e-ecolog.ru