МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

## Методы определения двуокиси циркония

**ГОСТ 13997.4—84**

Zirconium containing refractory materials and products.
Methods for determination of zirconium dioxide

МКС 81.080
ОКСТУ 1509

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения двуокиси циркония в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих: прямой комплексонометрический с использованием индикатора ксиленолового оранжевого и обратный методы — с использованием индикатора ПАН (при массовой доле двуокиси циркония от 7 до 99 %); комплексонометрический метод с индикатором ксиленоловым оранжевым (при массовой доле двуокиси циркония от 5 до 65 %); гравиметрический фосфатный метод (при массовой доле двуокиси циркония до 65 %); прямой комплексонометрический метод с использованием индикатора ксиленолового оранжевого в сернокислой среде (при массовой доле двуокиси циркония от 60 до 94 %).

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4426—83 в части гравиметрического метода определения двуокиси циркония и СТ СЭВ 4427—83 в части прямого комплексонометрического метода с использованием индикатора ксиленолового оранжевого (при массовой доле двуокиси циркония от 5 до 65 %).

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

## 2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

**2.1. Сущность метода**

Метод основан на комплексонометрическом определении двуокиси циркония путем прямого титрования раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого в солянокислой среде.

**2.2. Реактивы и растворы**

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 безводного углекислого натрия, безводного тетраборнокислого натрия и углекислого калия в соотношении 1:1:1.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Смесь для сплавления, состоящая из безводного углекислого натрия и безводного тетраборнокислого натрия в соотношении 2:1. (Рекомендуется для разложения проб наряду с тройной смесью для материалов с массовой долей двуокиси циркония до 65 %).

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации эквивалента соляной кислоты, равной 1,5 моль/дм$^3$, и раствор 1:1.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена



gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрации эквивалента 0,5 моль/дм$^3$.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 20 %.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор ксиленоловый оранжевый, водный раствор с массовой долей 0,5 % или сухая смесь с хлористым калием; индикатор смешивают в фарфоровой ступке в соотношении 1:100. Полученную смесь хранят в стеклянном сосуде из темного стекла.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б, равной 0,05 моль/дм$^3$.

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

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 2 %, к которому добавляют несколько капель аммиака до изменения цвета по индикатору метиловому красному.

Индикатор метиловый красный, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 1 %.

Циркония хлорокись, х.ч.

Стандартный раствор циркония: навеску хлорокиси циркония 13—14 г растворяют в 50—80 см$^3$ раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм$^3$ в стакане вместимостью 200 см$^3$. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см$^3$, доливают этим же раствором до метки и перемешивают.

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

Точную массовую концентрацию двуокиси циркония устанавливают гравиметрическим методом. Для этого в стакан вместимостью 250—300 см$^3$ отбирают 20 см$^3$ стандартного раствора, разбавляют водой до 100 см$^3$, добавляют 2 г хлористого аммония, нагревают до 50—60 °С и осаждают избытком аммиака гидроокись циркония. Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть и отфильтровывают на фильтр диаметром 11 см «красная» или «белая лента». Осадок промывают горячим раствором азотнокислого аммония с массовой долей 2 % до отрицательной реакции на ион хлора (реакция с раствором азотнокислого серебра).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при 1200 °С. Массовую концентрацию двуокиси циркония в 1 см$^3$ ($C$) стандартного раствора находят делением массы осадка двуокиси циркония в граммах на 20.

Для приготовления стандартного раствора двуокиси циркония используют также двуокись циркония ос.ч. 7—2 или спектрально чистую, которые прокаливают перед взятием навески при 1200 °С в течение 2 ч.

2.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$ отбирают 20 см$^3$ стандартного раствора соли циркония, добавляют 30—40 см$^3$ раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм$^3$, кипятят в течение 5 мин, прибавляют 2—3 капли индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую. Перед концом титрования необходимо снова нагреть раствор до кипения и прокипятить 3—5 мин. Если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б прибавляют медленно, по каплям, до устойчивой желтой окраски. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_1$), выраженную в граммах двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{20 \cdot C}{V},$$

где $C$ — массовая концентрация стандартного раствора соли циркония, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

20 — объем стандартного раствора циркония, взятый для титрования, см$^3$;

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

**2.3. Проведение анализа**

Навеску материала массой 0,1 г смешивают в платиновом тигле № 100—7 или 100—9 с 3—4 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при 950—1000 °С в течение 10—15 мин. Остывший сплав опускают вместе с тиглем в стакан вместимостью 500—600 см$^3$, в который предварительно наливают 180—200 см$^3$ раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм$^3$, подогретой до 70—80 °С. Растворение сплава заканчивают на закрытой электроплитке со слабым нагревом.

Полученный прозрачный раствор охлаждают до 40—50 °С, переводят в коническую колбу вместимостью 500—700 см$^3$, обмывают тигель и стакан раствором соляной кислоты 1,5 моль/дм$^3$, приливают 5—10 см$^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина, нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, добавляют 2—3 капли раствора индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Перед концом титрования колбу с анализируемым раствором вновь нагревают до кипения, кипятят 3—6 мин. Если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б прибавляют медленно, по каплям, до устойчивой в течение 30 с желтой окраски. Допускается сплавление навески материала с 5 г калия пиросернокислого при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава, растворение сплава в 180—200 см$^3$ раствора серной кислоты. Далее анализ ведут, как описано выше, начиная с операции приливания раствора гидроксиламина гидрохлорида.

При проведении полного анализа цирконовых концентратов и огнеупоров на его основе навеску материала массой 0,25 г сплавляют и разлагают сплав, как указано ранее. Полученный прозрачный раствор, охлажденный до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, доливают до метки раствором соляной кислоты 1 моль/дм$^3$, перемешивают (раствор 1).

При проведении полного анализа бадделеитовых порошков и циркониевых огнеупорных материалов и изделий (окисного типа) навеску материала массой 0,5 г сплавляют с 4—5 г калия пиросернокислого при 750—800 °С в муфельной печи в течение 15—20 мин. Полученный остывший сплав растворяют в 40—45 см$^3$ раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании. Остывший до комнатной температуры раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, доводят до метки водой, перемешивают (раствор 2).

Для определения массовой доли двуокиси циркония отбирают аликвотную часть раствора, равную 50—100 см$^3$, в коническую колбу вместимостью 500—700 см$^3$ и проводят определение по методике, приведенной ранее.

Оставшийся раствор 1 используют для определения окиси железа и двуокиси титана.

2.2, 2.2.1, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**2.4. Обработка результатов**

2.4.1. Массовую долю двуокиси циркония ($X$) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot C_1 \cdot 100}{m},$$

где $V$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см$^3$;

$C_1$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

$m$ — масса навески, г.

Массовая доля двуокиси циркония ($X$) представлена суммой двуокисей циркония и гафния. Массовая доля двуокиси гафния в сырьевых материалах, используемых для производства огнеупоров, не превышает 1—2 %.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси циркония приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Массовая доля двуокиси циркония, % | Δ, % | Допускаемое расхождение, % | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $d_к$ | $d_2$ | δ |
| От 5 до 10 включ. | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,1 |
| Св. 10 » 20 » | 0,3 | 0,4 | 0,3 | 0,2 |
| » 20 » 50 » | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,3 |
| » 50 » 99 » | 0,7 | 0,8 | 0,7 | 0,4 |

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ С ИНДИКАТОРОМ ПАН

**3.1 Сущность метода**

Метод основан на определении двуокиси циркония по разности после комплексонометрического титрования его в сумме с алюминием, железом и титаном в среде ацетатного буферного раствора при pH 4,8—5,0 с использованием индикатора 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола (ПАН), а в качестве титранта — раствора сернокислой меди. Метод применяется при проведении полного анализа.

**3.2. Аппаратура, реактивы и растворы**

Печи муфельные с нагревом до 950—1000 °С, 1100—1200 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563, № 100—7, 100—9, 100—10.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор с массовой долей 5 и 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор молярной концентрации эквивалента уксусной кислоты, равной 2 моль/дм$^3$.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Раствор ацетатный буферный с pH 4,8—5,0: 1000 см$^3$ раствора, 2 моль/дм$^3$ уксусной кислоты смешивают с 1000 см$^3$ раствора, содержащего 540 г 3-водного уксуснокислого натрия.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации эквивалента меди сернокислой, равной 0,1 моль/дм$^3$: 12,5 г медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в воде, приливают 2 см$^3$ серной кислоты плотностью 1,84 г/см$^3$ и доводят водой до 1000 см$^3$.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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

Индикаторная бумага конго.

Титана двуокись, ос.ч.

Стандартный раствор двуокиси титана: навеску двуокиси титана массой 0,2 г, предварительно прокаленную при 1000 °С, сплавляют в кварцевом или платиновом тигле с 6 г пиросернокислого калия при 800 °С до получения прозрачного расплава. Остывший сплав растворяют в 150 см$^3$ раствора серной кислоты с массовой долей 10 % при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью. Холодный прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$ и доводят до метки раствором серной кислоты с массовой долей 5 %, перемешивают.

Стандартный раствор сернокислого титана с массовой концентрацией двуокиси титана 0,0008 г/см$^3$.

Железа окись по ТУ 6—09—5346, х.ч.

Стандартный раствор железа: навеску массой 1 г, высушенную при 105—110 °С в течение 1 ч окиси железа, помещают в коническую колбу вместимостью 500 см$^3$, приливают 100 см$^3$ соляной кислоты (1:1) и, накрыв колбу стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см$^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,002 г/см$^3$.

Циркония двуокись, стандартный раствор: готовят и устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора циркония в г/см$^3$ двуокиси циркония по п. 2.2.

Остальные реактивы и растворы по п. 2.2.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$ помещают 25 см$^3$ стандартного раствора циркония, приливают 70—80 см$^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/дм$^3$ и 20 см$^3$ раствора трилона Б 0,05 моль/дм$^3$. Содержимое колбы нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, после чего нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, приливают 20—25 см$^3$ буферного раствора с pH 4,8—5,0, 5—6 капель раствора индикатора ПАН и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_1$), выраженную в г/см$^3$ двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{25 \cdot C}{V - K \cdot V_1},$$

где $C$ — массовая концентрация стандартного раствора циркония, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

25 — объем стандартного раствора циркония, 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 раствором трилона Б и сернокислой меди.

3.2.2. Устанавливают соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди ($K$): 10 см$^3$ раствора трилона Б 0,05 моль/дм$^3$ помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$, приливают примерно 100 см$^3$ воды, нагревают до 70—80 °С, приливают 15—20 см$^3$ ацетатного буферного раствора, 5—6 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 результатов.

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди ($K$) вычисляют 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$^3$.

3.2.3. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси железа

В коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$ помещают 10 см$^3$ стандартного раствора железа, прибавляют 50—70 см$^3$ воды, 20—25 см$^3$ раствора трилона Б, нагревают до 60—70 °С, нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, далее поступают, как при установке массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония по п. 3.2.1.

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

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

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

10 — объем стандартного раствора железа, 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.

3.2.4. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси титана

В коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$ помещают 25 см$^3$ стандартного раствора двуокиси титана, прибавляют 50 см$^3$ воды, 20—25 см$^3$ раствора трилона Б, нагревают до 60—70 °С, нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, далее поступают, как при установке массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония по п. 3.2.1.

Массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_3$), выраженную в г/см$^3$ двуокиси титана, вычисляют по формуле

$$C_3 = \frac{25 \cdot C}{V - K \cdot V_1},$$

где $C$ — массовая концентрация стандартного раствора титана, выраженная в г/см$^3$ двуокиси титана;

25 — объем стандартного раствора титана, 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.

**3.3. Проведение анализа**

Навески анализируемого материала сплавляют и растворяют сплав по п. 2.3 или используют аликвотные части раствора 1 после гравиметрического отделения двуокиси кремния по ГОСТ 13997.3.

Отбирают аликвотную часть раствора 1 (п. 2.3) 50—100 см$^3$ в коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$, прибавляют 40—45 см$^3$ раствора трилона Б, нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, после чего нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, приливают 20—25 см$^3$ буферного раствора с pH 4,8—5,0, 5—6 капель раствора индикатора ПАН и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

Массовые доли окисей железа и алюминия определяют по ГОСТ 13997.5 и ГОСТ 13997.7, используя аликвотные части раствора 1 по разд. 2 ГОСТ 13997.3.

Массовую долю двуокиси титана определяют из отдельной навески материала по ГОСТ 13997.6.

**3.4. Обработка результатов**

3.4.1. Массовую долю двуокиси циркония ($X_1$) в процентах при определении его из суммы окислов циркония, алюминия, железа и титана вычисляют по формуле

$$X_1 = \left( \frac{V - K \cdot V_1}{m} - \frac{m_1}{C_2 \cdot 100} - \frac{m_2}{C_3 \cdot 100} - \frac{m_3}{C_4 \cdot 100} \right) \cdot C_1 \cdot 100,$$

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

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

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

$m$ — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

$m_1$ — массовая доля окиси железа в пробе, определенная по ГОСТ 13997.5, %;

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

$m_2$ — массовая доля двуокиси титана, определенная по ГОСТ 13997.6, %;

$C_3$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ двуокиси титана;

$m_3$ — массовая доля окиси алюминия, определенная по ГОСТ 13997.7, %;

$C_4$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ окиси алюминия, установленная по ГОСТ 13997.7;

$C_1$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси циркония приведены в табл. 1.

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

## 4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ (в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

**4.1. Сущность метода**

Метод основан на сплавлении пробы со смесью тетраборнокислого и углекислого натрия, растворении полученного сплава в соляной кислоте и титровании циркония в кислой среде раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при 100 °С.

**4.2. Реактивы и растворы**

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

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

Смеси для сплавления: безводные углекислый натрий и тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 1:1 или безводные углекислый натрий, углекислый калий, тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 1:1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации эквивалента, равной 1 моль/дм$^3$.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 20 %.

Индикатор ксиленоловый оранжевый: 0,2 г индикатора тщательно растирают с 20 г хлористого калия. Смесь хранят в стеклянном сосуде из темного стекла.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор молярной концентрации эквивалента уксусной кислоты, равной 2 моль/дм$^3$.

Раствор ацетатный буферный с pH 4,8—5,0: 1000 см$^3$ раствора 2 моль/дм$^3$ уксусной кислоты смешивают с 1000 см$^3$ раствора, содержащего 544 г 3-водного уксуснокислого натрия.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б, равной 0,05 моль/дм$^3$: 18,6 г трилона Б растворяют в 1000 см$^3$ воды; если необходимо, раствор фильтруют.

4.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 500 см$^3$ помещают навеску азотнокислого свинца массой от 0,35 до 0,40 г. Навеску азотнокислого свинца растворяют в 200 см$^3$ воды, прибавляют 15 см$^3$ ацетатного буферного раствора и около 0,1 г сухого индикатора ксиленолового оранжевого. Титруют раствором трилона Б до перехода фиолетово-розовой окраски раствора в лимонно-желтую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_1$), выраженную в г/см$^3$ двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 123{,}22}{V \cdot 331{,}21},$$

где $m$ — масса навески азотнокислого свинца, г;

$V$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см$^3$;

123,22 — молекулярная масса двуокиси циркония, г;

331,21 — молекулярная масса азотнокислого свинца, г.

Допускается применение двуокиси циркония ос.ч. для установки массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония.

В этом случае массовую концентрацию раствора трилона Б ($C_1$), выраженную в г/см$^3$ двуокиси циркония, определяют по разд. 3 и вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1},$$

где $m_1$ — масса навески двуокиси циркония, г;

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

**4.3. Проведение анализа**

Навеску материала массой 0,2 г при массовой доле двуокиси циркония до 50 % и массой 0,1 г — при массовой доле свыше 50 % сплавляют с 20-кратным количеством смеси для сплавления в течение 15 мин в муфельной печи при (1100 ± 20) °С.

Тигель со сплавом охлаждают примерно до 100 °С и помещают в стакан вместимостью 400 см$^3$, в который предварительно налито 200 см$^3$ раствора соляной кислоты 1 моль/дм$^3$, накрывают часовым стеклом. Разложение сплава проводят на электроплитке закрытого типа при слабом нагреве. После разложения сплава тигель и покровное стекло споласкивают над стаканом тем же раствором соляной кислоты. Раствор переводят в коническую колбу вместимостью 500 см$^3$, прибавляют 5—10 см$^3$ раствора солянокислого гидроксиламина, около 0,1 г сухого индикатора ксиленолового оранжевого, нагревают, умеренно кипятят 3—5 мин и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Перед окончанием титрования колбу с анализируемым раствором нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин; если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б приливают медленно, по каплям до устойчивой в течение 30 с желтой окраски.

**4.4. Обработка результатов**

4.4.1. Массовую долю двуокиси циркония ($X_2$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot C_1 \cdot 100}{m},$$

где $V$ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см$^3$;

$C_1$ — массовая концентрация раствора трилона, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

$m$ — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

| Массовая доля двуокиси циркония, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % |
|---|---|
| От 5 до 15 включ. | 0,2 |
| Св. 15 » 40 » | 0,3 |
| » 40 » 65 » | 0,5 |

## 4а. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

**4а.1. Сущность метода**

Метод основан на разложении навески в серной кислоте в присутствии сернокислого аммония и последовательном комплексонометрическом определении двуокиси циркония и окиси иттрия.

**4а.2. Реактивы и растворы**

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 0,5 моль/дм$^3$.

Аммоний сернокислый безводный по ГОСТ 3769.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′,N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б, равной 0,05 моль/дм$^3$.

Индикатор ксиленоловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,5 %.

Хлорокись циркония, х.ч.

Стандартный раствор циркония готовят по п. 2.2.

4а.2.1. Установление массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см$^3$ отбирают 20 см$^3$ стандартного раствора циркония, добавляют 40 см$^3$ раствора серной кислоты 0,5 моль/дм$^3$, 1,5 г сернокислого натрия и кипятят 5—10 мин. Затем в колбу доливают 80 см$^3$ дистиллированной воды и снова нагревают до кипения, добавляют 2—3 капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют до перехода малиновой окраски в желтую.

Массовую концентрацию ($C$) раствора трилона Б, выраженную в граммах двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C = \frac{20 \cdot C}{V},$$

где $C$ — массовая концентрация стандартного раствора соли циркония, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

20 — объем стандартного раствора циркония, взятый для титрования, см$^3$;

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

**4а.3. Проведение анализа**

Навеску образца массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см$^3$, добавляют 2,5 г сернокислого аммония, 3—4 см$^3$ серной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на плитке до полного растворения пробы. Охлажденный раствор переносят в коническую колбу вместимостью 500 см$^3$, прибавляют 1,5 г сернокислого натрия и кипятят 10—15 мин. Затем разбавляют водой примерно до 200 см$^3$, снова нагревают до кипения, добавляют 2—3 капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски в желтую (раствор А). Далее раствор А используют для определения окиси иттрия по ГОСТ 13997.10.

**4а.4. Обработка результатов**

4а.4.1. Массовую долю двуокиси циркония ($X$) в процентах вычисляют по формуле

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

где $V$ — объем раствора трилона, израсходованный на титрование, см$^3$;

$C$ — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см$^3$ двуокиси циркония;

$m$ — масса навески образца, г.

4а.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси циркония приведены в табл. 1.

Разд. 4а. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

## 5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ (в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

**5.1. Сущность метода**

Метод основан на сплавлении пробы со смесью углекислого и тетраборнокислого натрия. Полученный сплав растворяют в растворе соляной кислоты. После выделения двуокиси кремния цирконий осаждают в виде фосфата и взвешивают его после прокаливания в виде осадка пирофосфата циркония.

**5.2. Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь электрическая муфельная с температурой нагрева до 1100 °С.

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

Тигли корундовые.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и растворы 1:1 и 1:5.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, и раствор с массовой долей 2 %.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 5 %.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 25 %.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, раствор с массовой долей 40 %.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор с массовой долей 10 %.

**5.3. Проведение анализа**

В платиновом тигле сплавляют 12 г смеси для сплавления, предварительно выдерживают тигель при 360—380 °С до удаления кристаллизационной воды. После охлаждения добавляют в тигель от 0,5 до 1 г пробы (в зависимости от массовой доли двуокиси циркония) и сплавляют над газовой горелкой. Потом тигель со сплавом выдерживают от 60 до 90 мин в электрической печи при (1100 ± 20) °С.

Пробу считают полностью разложенной, если жидкий сплав прозрачен.

Тигель со сплавом охлаждают примерно до 100 °С, помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, накрывают часовым стеклом и обрабатывают 100 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1). После растворения сплава тигель и часовое стекло ополаскивают над стаканом горячей водой. К полученному раствору добавляют 20 $см^3$ этилового спирта и выпаривают на водяной бане досуха.

Высушенный остаток увлажняют соляной кислотой и высушивают в течение 2 ч от 110 до 120 °С. После охлаждения к остатку прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты и спустя 5—7 мин добавляют 100 $см^3$ горячей воды. Полученный раствор подогревают до полного растворения солей и отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячим раствором соляной кислоты (1:5). Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют и прокаливают в электрической муфельной печи в течение 30—40 мин при (1100 ± 20) °С. После охлаждения прокаленный осадок увлажняют несколькими каплями воды, приливают 8—10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 5 капель раствора серной кислоты (1:1). Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха на закрытой электроплитке, не доводя до кипения.

Остаток в тигле сплавляют со смесью для сплавления. Полученный сплав растворяют в 25 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) и присоединяют его к раствору в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают (раствор 2).

100 $см^3$ раствора 2 переводят пипеткой в стакан вместимостью 250 $см^3$ (при массовой доле двуокиси циркония менее 5 % используют от 150 до 200 $см^3$, которые помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$), прибавляют раствор аммиака до легкого помутнения; затем быстро прибавляют

12 см$^3$ серной кислоты. Затем добавляют 5 см$^3$ раствора перекиси водорода. После прибавляют 50 см$^3$ раствора фосфорнокислого аммония и осаждают фосфат циркония при слабом кипении в течение 25 мин, после чего раствор осторожно фильтруют через фильтр «синяя лента» и собирают осадок.

Осадок на фильтре промывают 3—4 раза раствором серной кислоты с массовой долей 2 % с добавкой 1 г фосфорнокислого аммония на 1000 см$^3$ раствора. Затем смывают осадок с фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение, горячим раствором серной кислоты, применяемой в качестве промывной жидкости, прибавляют 100 см$^3$ раствора серной кислоты с массовой долей 2 %, несколько капель раствора перекиси водорода и 5 см$^3$ раствора фосфорнокислого аммония. Раствор с осадком нагревают, в течение 3 мин кипятят и фильтруют через тот же фильтр.

Осадок на фильтре промывают раствором азотнокислого аммония до отсутствия сульфатов, которое контролируется раствором хлористого бария.

Фильтр переносят во взвешенный корундовый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают в электрической муфельной печи при 1150 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Допускается определение двуокиси циркония из аликвотной части раствора 1 ГОСТ 13997.3.

**5.4. Обработка результатов**

5.4.1. Массовую долю двуокиси циркония ($X_3$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 0{,}4647 \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где $m_1$ — масса прокаленного осадка, г;

$V$ — объем исходного раствора, см$^3$;

0,4647 — коэффициент пересчета пирофосфата циркония на двуокись циркония;

$m$ — масса навески, г;

$V_1$ — объем аликвотной части исходного раствора, см$^3$.

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

Таблица 3

| Массовая доля двуокиси циркония, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % |
|---|---|
| До 5 включ. | 0,1 |
| Св. 5 » 15 » | 0,2 |
| » 15 » 40 » | 0,3 |
| » 40 » 65 » | 0,5 |

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   **РАЗРАБОТЧИКИ**

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

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.09.84 № 3242**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13997.2—78**

4. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 4426—83, СТ СЭВ 4427—83**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта | Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта |
|---|---|---|---|
| ГОСТ 61—75 | 3.2, 4.2 | ГОСТ 4234—77 | 2.2 |
| ГОСТ 83—79 | 2.2, 4.2, 5.2 | ГОСТ 4236—77 | 4.2 |
| ГОСТ 199—78 | 3.2, 4.2 | ГОСТ 5456—79 | 2.2, 4.2 |
| ГОСТ 1277—75 | 2.2 | ГОСТ 6563—75 | 2.2, 3.2, 5.2 |
| ГОСТ 3118—77 | 2.2, 3.2, 4.2, 5.2 | ГОСТ 7172—76 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 3760—79 | 2.2, 5.2 | ГОСТ 10484—78 | 5.2 |
| ГОСТ 3769—78 | 4а.2 | ГОСТ 10652—73 | 2.2, 4.2, 4а.2 |
| ГОСТ 3772—74 | 5.2 | ГОСТ 10929—76 | 5.2 |
| ГОСТ 3773—72 | 2.2 | ГОСТ 13997.0—84 | 1.1 |
| ГОСТ 4108—72 | 5.2 | ГОСТ 13997.3—84 | 2.2, 3.3, 4.2, 5.3 |
| ГОСТ 4165—78 | 3.2 | ГОСТ 13997.5-84 — ГОСТ 13997.7-84 | 3.3, 3.4.1 |
| ГОСТ 4166—76 | 4а.2 | | |
| ГОСТ 4199—76 | 2.2, 4.2, 5.2 | ГОСТ 13997.10—84 | 4а.3 |
| ГОСТ 4204—77 | 2.2, 3.2, 4а.2, 5.2 | ГОСТ 18300—87 | 2.2, 3.2, 5.2 |
| ГОСТ 4221—76 | 2.2, 4.2 | ГОСТ 22867—77 | 2.2, 5.2 |
| | | ТУ 6—09—5346—87 | 2.2, 3.2 |

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