ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 51755— 2001

ЭМАЛИ СИЛИКАТНЫЕ (ФРИТТЫ)

Методы анализа

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 367 «Чугун, прокат и металлоизделия»

2 ВНЕСЕН Госстандартом России

3 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 4 июня 2001 г. № 219-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

5 ИЗДАНИЕ (июль 2020 г.) с Поправкой (ИУС 12—2007)

Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© ИПК Издательство стандартов, 2005
© Стандартинформ, оформление, 2020

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . 1
3 Общие требования . . . 3
4 Методы определения содержания диоксида кремния . . . 5
4.1 Гравиметрический сернокислотный метод . . . 5
4.2 Гравиметрический солянокислотный метод . . . 6
4.3 Дифференциальный фотометрический метод . . . 7
5 Методы определения содержания оксида кальция . . . 9
5.1 Комплексонометрический метод . . . 9
5.2 Перманганатометрический метод . . . 10
6 Комплексонометрический метод определения содержания оксида магния . . . 11
6.1 Реактивы и растворы . . . 11
6.2 Проведение анализа . . . 12
6.3 Обработка результатов . . . 12
7 Методы определения содержания оксида алюминия . . . 13
7.1 Комплексонометрический метод . . . 13
7.2 Фотометрический метод . . . 15
8 Фотометрический метод определения содержания оксида фосфора (V) . . . 17
8.1 Аппаратура, реактивы и растворы . . . 17
8.2 Проведение анализа . . . 17
8.3 Построение градуировочного графика . . . 18
8.4 Обработка результатов . . . 18
9 Методы определения содержания оксида железа (III) . . . 18
9.1 Фотометрический метод . . . 18
9.2 Титриметрический метод . . . 19
10 Методы определения содержания диоксида титана . . . 20
10.1 Фотометрический метод . . . 20
10.2 Титриметрический метод . . . 21
11 Методы определения содержания оксида бора . . . 23
11.1 Титриметрический метод . . . 23
11.2 Потенциометрический метод . . . 24
12 Методы определения содержания фтора . . . 25
12.1 Фотометрический метод . . . 25
12.2 Потенциометрический метод . . . 27
13 Гравиметрический метод определения содержания оксидов натрия и калия . . . 28
13.1 Реактивы и растворы . . . 28
13.2 Проведение анализа . . . 28
13.3 Обработка результатов . . . 29
14 Титриметрический метод определения содержания оксида марганца (II) . . . 29
14.1 Реактивы и растворы . . . 29
14.2 Проведение анализа . . . 30
14.3 Обработка результатов . . . 30
15 Фотометрический метод определения содержания оксида кобальта (II) . . . 30

15.1 Аппаратура, реактивы, растворы . . . 30
15.2 Проведение анализа . . . 31
15.3 Построение градуировочного графика . . . 31
15.4 Обработка результатов . . . 32
16 Гравиметрический метод определения содержания оксида никеля (II) . . . 32
16.1 Реактивы, растворы . . . 32
16.2 Проведение анализа . . . 32
16.3 Обработка результатов . . . 33
17 Атомно-абсорбционный и пламенно-фотометрический методы анализа эмалей . . . 33
17.1 Атомно-абсорбционный метод определения оксидов кальция, магния, железа, марганца, кобальта, никеля, хрома . . . 33
17.2 Пламенно-фотометрический метод определения содержания оксидов натрия и калия . . . 35
18 Спектральные методы анализа эмалей . . . 36
18.1 Спектральный метод одновременного определения оксидов кальция, магния, алюминия, железа, натрия, калия, марганца, никеля, кобальта . . . 36
18.2 Спектральный метод одновременного определения оксидов кальция, магния, алюминия, железа, бора, марганца, никеля, кобальта . . . 37
Библиография . . . 39

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ЭМАЛИ СИЛИКАТНЫЕ (ФРИТТЫ)

Методы анализа

Silicate enamels (frits). Methods of analysis

Дата введения — 2002—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на силикатные грунтовые, покровные и бортовые эмали (фритты), предназначенные для нанесения на поверхность хозяйственной посуды, и устанавливает методы их анализа.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.234 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные. Методика поверки

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 849 Никель первичный. Технические условия

ГОСТ 859 Медь. Марки

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1381 Уротропин технический. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3640 Цинк. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3770 Реактивы. Аммоний углекислый. Технические условия

ГОСТ 3773 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4147 Реактивы. Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4158 Реактивы. Барий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4165 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4198 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4199 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4221 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4234 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4331 Реактивы. Никеля окись черная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4332 Реактивы. Калий углекислый — натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4463 Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия
ГОСТ 4467 Реактивы. Кобальт (II, III) оксид. Технические условия
ГОСТ 4478 Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. Технические условия
ГОСТ 4526 Реактивы. Магний оксид. Технические условия
ГОСТ 4530 Реактивы. Кальций углекислый. Технические условия
ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 5712 Реактивы. Аммоний щавелевокислый 1-водный. Технические условия
ГОСТ 5817 Реактивы. Кислота винная. Технические условия
ГОСТ 5823 Реактивы. Цинк уксуснокислый 2-водный. Технические условия
ГОСТ 5828 Реактивы. Диметилглиоксим. Технические условия
ГОСТ 5839 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия
ГОСТ 5845 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 6259 Реактивы. Глицерин. Технические условия
ГОСТ 6344 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия
ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия
ГОСТ 6563 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7172 Реактивы. Калий пиросернокислый
ГОСТ 9428 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия
ГОСТ 9656 Реактивы. Кислота борная. Технические условия
ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористо-водородная. Технические условия
ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия
ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11293 Желатин. Технические условия
ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия[1)]
ГОСТ 19522 Аммоний роданистый технический. Технические условия
ГОСТ 20478 Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 22280 Реактивы. Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия
ГОСТ 24104 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия[2)]
ГОСТ 24363 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 24405 Эмали силикатные (фритты). Технические условия
ГОСТ 29169 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

[1)] Действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

[2)] Действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

3 Общие требования

3.1 Анализ эмали проводят на лабораторной пробе, отобранной по ГОСТ 24405. Пробу готовят в виде порошка размером частиц не более 0,16 мм, высушенного при температуре 105 °С — 110 °С в течение 1 ч. Для спектрального анализа пробу измельчают до размера частиц не более 0,04 мм.

3.2 Лабораторная мерная посуда и приборы — по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227 и ГОСТ 29251. Допускается применение мерной посуды, поверенной по ГОСТ 8.234. Платиновая посуда — по ГОСТ 6563.

3.3 Применяемые реактивы должны иметь степень чистоты не ниже чем ч. д. а.

Стандартные растворы готовят из реактивов квалификации не ниже х. ч. (химически чистые) или из металлов с массовой долей основного элемента не ниже 99,9 %.

3.4 Для приготовления водных растворов и проведения анализа применяют дистиллированную воду по ГОСТ 6709.

3.5 Степень разбавления кислот и растворов обозначают в виде отношения *A* : *B* (например 1 : 4), где *A* — объемная часть разбавляемого реактива, а *B* — объемная часть используемого растворителя. Если концентрация кислоты или водного раствора аммиака не указана, то применяют концентрированную кислоту или концентрированный водный раствор аммиака.

3.6 Термины «теплая» или «горячая вода» (или раствор) означают, что жидкость имеет температуру 40 °С — 70 °С или более 70 °С соответственно.

3.7 Массовую концентрацию титрованных растворов устанавливают не менее чем по трем навескам (или аликвотам) исходного вещества и округляют с точностью до четырех значащих цифр.

3.8 Взвешивание навески пробы, осадков и веществ для приготовления стандартных растворов проводят на лабораторных весах общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания до 200 г или на любых других весах с такими же метрологическими характеристиками.

3.9 При фотометрических методах толщину светопоглощающего слоя в кюветах выбирают таким образом, чтобы получить оптимальную абсорбцию света для раствора соответствующего окрашенного соединения с учетом типа применяемого прибора.

3.10 При использовании атомно-абсорбционного метода анализа диапазон линейности градуировочных графиков устанавливают для каждого типа приборов.

В соответствии с этим выбирают аликвотную часть раствора пробы и концентрацию стандартных растворов.

3.11 Градуировочные графики строят в системе прямоугольных координат: по оси абсцисс откладывают числовое значение концентрации или массовой доли элемента, а по оси ординат — значение аналитического сигнала. При оперативной градуировке контроль стабильности градуировочной характеристики не проводят.

Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом стандартного раствора определяемого элемента или раствора стандартного образца.

3.12 Массовую долю каждого элемента в пробе определяют параллельно в двух навесках. При разногласиях в оценке качества материала повторный анализ проводят в трех навесках.

3.13 С каждой партией испытуемых проб одновременно и в тех же условиях анализируют стандартные образцы (СО) эмалей в соответствии с ГОСТ 8.315. Границы погрешности аттестованного значения стандартного образца не должны превышать 0,3 от погрешности анализа, указанной в таблице 1. При отсутствии СО оперативный контроль погрешности выполняют по стандартным растворам (СР), аналитическим смесям (АС) или методом добавок.

Массовые доли определяемых компонентов в СО, СР, АС и в испытуемых пробах должны быть аттестованы и не должны отличаться настолько, чтобы требовалось изменить методику анализа.

С каждой партией испытуемых проб одновременно проводят контрольный опыт, который включает все стадии анализа и позволяет учитывать присутствие определяемого элемента в виде примесей (загрязнений) во всех реактивах. Порядок учета результатов контрольного опыта устанавливается конкретными методиками анализа.

3.14 За результат анализа пробы или стандартного образца принимают среднее арифметическое значение результатов параллельных (или независимых) определений с учетом результатов контрольных опытов при соблюдении требований оперативного контроля точности анализа по 3.15.

Нормы погрешности анализа и нормативы их оперативного контроля приведены в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Компонент эмали	Диапазон массовой доли	Норма погрешности анализа			Норматив контроля погрешности анализа		
		Границы допускаемой погрешности Δ ($P = 0,95$)	Случайная погрешность (СКО воспроизводимости) $\sigma_к$	Составляющая случайной погрешности (СКО сходимости) $\sigma_{сх}$	Норматив оперативного контроля сходимости d^2	Норматив оперативного контроля точности δ	Норматив контроля воспроизводимости D
Оксид кремния	25—40	0,57	0,26	0,21	0,6	0,37	0,72
	40—65	0,77	0,35	0,29	0,8	0,50	0,97
Оксид кальция	1—3	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	3—6	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
	6—10	0,48	0,22	0,18	0,5	0,32	0,61
	10—20	0,57	0,26	0,22	0,6	0,37	0,72
Оксид магния,	0,001—0,005	0,0009	0,0004	0,00036	0,001	0,0006	0,0011
оксид калия,	0,005—0,01	0,002	0,0009	0,00072	0,002	0,0013	0,0025
оксид железа (III),	0,01—0,05	0,007	0,0035	0,0029	0,008	0,005	0,010
оксид марганца (II),	0,05—0,1	0,015	0,007	0,0054	0,015	0,010	0,019
оксид кобальта (II),	0,1—0,2	0,029	0,013	0,011	0,03	0,019	0,036
оксид никеля (II) ,	0,2—0,5	0,048	0,022	0,018	0,05	0,032	0,061
оксид хрома (III)	0,5—1,0	0,095	0,043	0,036	0,1	0,062	0,12
	1—2	0,19	0,087	0,072	0,2	0,13	0,24
	2—4	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	4—8	0,45	0,20	0,17	0,4	0,30	0,50
Фтор	0,5—1,0	0,19	0,087	0,072	0,2	0,13	0,24
	1—3	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	3—6	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
Оксид натрия	2—5	0,19	0,087	0,072	0,2	0,13	0,24
	5—10	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	10—20	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
	20—30	0,57	0,26	0,22	0,6	0,37	0,72
Оксид алюминия,	1—2	0,19	0,087	0,072	0,2	0,13	0,24
оксид фосфора (V)	2—4	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	4—6	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
	6—12	0,57	0,26	0,22	0,6	0,37	0,72
Оксид титана (IV)	0,1—0,2	0,048	0,022	0,018	0,05	0,032	0,06
	0,2—0,5	0,095	0,043	0,036	0,1	0,062	0,12
	0,5—1,0	0,19	0,087	0,072	0,2	0,13	0,24
	1—2	0,29	0,13	0,11	0,3	0,19	0,36
	2—5	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
	5—10	0,57	0,26	0,22	0,6	0,37	0,72
	10—20	0,77	0,35	0,29	0,8	0,50	0,97
Оксид бора	7—10	0,37	0,17	0,14	0,4	0,25	0,47
	10—15	0,57	0,26	0,22	0,6	0,37	0,72
	15—25	0,77	0,35	0,29	0,8	0,50	0,97

Примечания

1 Наименования компонентов эмали приведены в соответствии с ГОСТ 24405.

2 Верхнюю границу включают в указанный диапазон массовой доли.

3.15 Расхождение между результатами двух параллельных определений не должно превышать (при доверительной вероятности $P = 0,95$) приведенного в таблице 1 значения $d_2 = 2,3\ \sigma_к$, где $\sigma_к$ — среднеквадратичное отклонение, характеризующее сходимость результатов параллельных определений.

Допускаемое расхождение максимального и минимального результатов трех параллельных определений рассчитывают по формуле

$$d_3 = 3{,}3\ \sigma_{ск}. \quad (1)$$

Воспроизведенное в стандартом образце значение массовой доли элемента не должно отличаться от аттестованного более чем на допустимое расхождение δ, %, которое рассчитывают по формуле (при доверительной вероятности $P = 0{,}85$)

$$\delta = 1{,}44\ \sigma_к. \quad (2)$$

При невыполнении одного из указанных условий проводят повторный анализ. Если и при повторном анализе требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, анализ прекращают до выявления причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

При выполнении указанных в таблице 1 нормативов контроля точности погрешность результатов анализа не превышает значения Δ, % (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$), которое рассчитывают по формуле

$$\Delta = 2{,}2\ \sigma_к. \quad (3)$$

Контроль воспроизводимости результатов анализа выполняют определением массовой доли элементов в проанализированных пробах (внутрилабораторный и внешний контроль [1]).

Число повторных определений должно быть не менее 0,3 % общего числа определений за контролируемый период.

Воспроизводимость определений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализов, превышающих значение $D = 2{,}77\ \sigma_к$, — не более 5 % числа повторных анализов.

3.16 Числовое значение результатов анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение погрешности.

3.17 Допускается применять другие методы или варианты методов анализа, если они обеспечивают требуемую 3.14, 3.15 точность анализа.

4 Методы определения содержания диоксида кремния

4.1 Гравиметрический сернокислотный метод

Метод основан на выделении кремниевой кислоты в нерастворимой форме, дегидратации ее выпариванием до паров серной кислоты и взвешивании диоксида кремния. Диапазон определяемых массовых долей диоксида кремния 25 % — 65 %.

4.1.1 Реактивы и растворы

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199.

Смесь для сплавления: смешивают две весовые части калия-натрия углекислого и одну весовую часть буры.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1, 1 : 20.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1, 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

4.1.2 Проведение анализа

Навеску 0,5 г эмали смешивают в платиновом тигле с 3 г смеси для сплавления, сверху присыпают 0,5 г смеси для сплавления. Тигель закрывают крышкой и осторожно сплавляют содержимое сначала в менее горячей зоне, затем выдерживают при 950 °С — 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают на воздухе. Тигель переносят в стакан вместимостью 300—400 см^3, добавляют 30—35 см^3 соляной кислоты, нагревают до полного выщелачивания. С помощью стеклянной палочки вынимают тигель из стакана, тщательно обмывают горячей водой.

К полученному раствору осторожно приливают 20 см^3 серной кислоты (1 : 1), стенки стакана обмывают горячей водой и выпаривают раствор до выделения густых белых паров серной кислоты в течение 3—5 мин. После охлаждения стенки стакана обмывают водой и повторно упаривают содержимое стакана до появления обильных паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 10 см^3 соляной кислоты, выпавшие соли растворяют в 150—200 см^3 горячей воды при нагревании и перемешивании.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 8—10 раз горячей соляной кислотой (1 : 20), затем 3—4 раза горячей водой. Фильтрат (основной) сохраняют.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают при 900 °С — 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание осадка повторяют до получения постоянной массы. Осадок смачивают 3—5 каплями серной кислоты (1 : 4), приливают 3—5 см^3 плавиковой кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля досуха, прокаливают до 900 °С — 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе, взвешивают. Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Остаток в тигле доплавляют с 1,5—2 г пиросернокислого калия при температуре 800 °С — 900 °С до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают в 60—80 см^3 горячей воды с добавлением 10—12 см^3 соляной кислоты, нагревают до растворения плава, раствор присоединяют к основному фильтрату, который используют для определения оксидов кальция, магния, алюминия, фосфора. Основной фильтрат переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, если в дальнейшем применяют атомно-абсорбционный метод.

4.1.3 Обработка результатов

Массовую долю диоксида кремния X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)\right]100}{m}, \qquad (4)$$

где m_1 — масса тигля с осадком диоксида кремния, г;

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

m_3 — масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля с остатком после обработки плавиковой кислотой в контрольном опыте, г;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

4.2 Гравиметрический солянокислотный метод

Метод основан на выделении кремния в виде полимеризованной кремниевой кислоты из солянокислого раствора, ее дегидратации и взвешивании диоксида кремния. Диапазон определяемых массовых долей диоксида кремния — 25 % — 65 %.

4.2.1 Реактивы и растворы

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 20.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Желатин по ГОСТ 11293, раствор 10 г/дм^3.

Водорода пероксид (перекись) по ГОСТ 10929.

Смесь для сплавления: смешивают две весовые части углекислого калия-натрия и одну весовую часть буры.

4.2.2 Проведение анализа

Навеску 0,5 г эмали сплавляют в платиновом тигле с крышкой с 3—4 г смеси для сплавления при температуре 950 °С — 1000 °С в течение 30—40 мин. Охлажденный плав выщелачивают горячей водой с добавлением 30 см^3 соляной кислоты в стакан вместимостью 250—300 см^3. Тщательно отмывают тигель и крышку. Раствор в стакане нагревают до полного растворения плава, затем выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Операцию выпаривания повторяют третий раз, сухой остаток нагревают до полного отсутствия запаха хлористого водорода.

К сухому остатку приливают 5 см^3 соляной кислоты, 15—20 см^3 горячей воды, нагревают, приливают несколько капель перекиси водорода, после полного растворения солей добавляют 10 см^3 раствора желатина, тщательно перемешивают и оставляют на 10—15 мин. Раствор разбавляют горячей водой до 50—60 см^3, приливают 5 см^3 соляной кислоты, перемешивают и дают отстояться. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают 3—5 раз соляной кислотой (1 : 20) и 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат выпаривают до влажных солей, приливают 5—7 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют дважды. Дальнейшие операции выделения кремниевой кислоты с желатином, фильтрование и промывание осадка кремниевой кислоты проводят, как описано в 4.1.2.

Полученный фильтрат (основной) сохраняют. Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при температуре 900 °С — 1000 °С в течение 30 мин. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Далее анализ и обработку результатов проводят, как указано в 4.1.2 и 4.1.3, начиная со слов «Прокаливание осадка повторяют». Одновременно проводят контрольный опыт.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

4.3 Дифференциальный фотометрический метод

Метод основан на реакции образования желтого кремнемолибденового комплекса в сернокислом растворе, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора. Диапазон определяемых массовых долей диоксида кремния — 25 % — 65 %.

4.3.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Плавень: смешивают две весовые части углекислого натрия и одну весовую часть буры (или борной кислоты).

Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4, и раствор 0,25 моль/$дм^3$.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 3 и 1 : 20.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Желатин по ГОСТ 11293, раствор 10 г/$дм^3$.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 50 г/$дм^3$: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500—600 $см^3$ воды при нагревании, не доводя до кипения. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», приливают 100 $см^3$ уксусной кислоты, разбавленной 1 : 1, и доливают водой до 1 $дм^3$. Если после добавления уксусной кислоты раствор становится мутным, его еще раз фильтруют. Раствор хранят в посуде из темного стекла не более 6—7 дней.

Восстановительная смесь: 15 г винной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоде в 100 $см^3$ воды. Раствор пригоден в течение 4—5 дней.

Кремний (IV) оксид (диоксид кремния) по ГОСТ 9428.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А: 0,2 г диоксида кремния, прокаленного до постоянной массы при 900 °С — 1000 °С, помещают в платиновый тигель, накрывают крышкой и сплавляют с 2 г углекислого натрия при температуре 900 °С — 1000 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 60—80 $см^3$ воды и нагревают до полного растворения плава. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, фильтр промывают 5—6 раз горячей водой и отбрасывают. Раствор в колбе охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают. Полученный стандартный раствор А кремнекислого натрия с массовой концентрацией диоксида кремния 0,0002 г/$см^3$ хранят в полиэтиленовой посуде.

Массовую концентрацию диоксида кремния в растворе А устанавливают гравиметрическим методом: 50 $см^3$ раствора А помещают в стакан вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 30 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха; сухой остаток смачивают 3—5 $см^3$ соляной кислоты и снова выпаривают досуха, нагревают в течение 40—45 мин при температуре 130 °С — 140 °С до полного отсутствия запаха хлористого водорода, добавляют 10 $см^3$ соляной кислоты, нагревают 2—3 мин, приливают 60—80 $см^3$ горячей воды, накрывают часовым стеклом и нагревают до кипения. Выделившуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества фильтробумажной массы. Осадок промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1 : 20 и 2—3 раза горячей водой; фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат в стакане, в котором проводили первое осаждение кремниевой кислоты, выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 3—5 $см^3$ соляной кислоты и снова выпаривают досуха, нагревают 40—45 мин при температуре 130 °С — 140 °С до полного отсутствия запаха хлористого водорода, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты, 40—50 $см^3$ горячей воды, перемешивают, нагревают до растворения солей, добавляют 10 $см^3$ раствора желатина и еще 30 $см^3$ горячей воды. После тщательного перемешивания и выстаивания в течение 10 мин раствор фильтруют через фильтр «белая лента». Осадок на фильтре промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1 : 20 и 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют, прокаливают при 900 °С — 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до получения постоянной массы осадка. Осадок смачивают 3—5 каплями серной кислоты 1 : 4, приливают 3—5 $см^3$ плавиковой кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля досуха. Остаток в тигле прокаливают при температуре 900 °С — 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Массовую концентрацию раствора по диоксиду кремния C, $г/см^3$, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{50}, \qquad (5)$$

где m_1 — масса тигля с осадком диоксида кремния, г;

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

m_3 — масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля контрольного опыта после обработки плавиковой кислотой;

50 — объем стандартного раствора А, взятого для анализа, $см^3$.

Раствор Б (готовят перед употреблением): отбирают 50 $см^3$ стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Массовая концентрация диоксида кремния в растворе Б — 0,05 $мг/см^3$.

4.3.2 Проведение анализа

Навеску эмали 0,05 г сплавляют с 2 г смеси для сплавления в платиновом тигле при температуре 950 °С — 1000 °С в течение 20 мин. Тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 200—250 $см^3$, приливают 200 $см^3$ соляной кислоты 1 : 3, нагретой до кипения в колбе, и оставляют в теплом месте на 30—40 мин для полного выщелачивания плава. Раствор перемешивают, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Примечание — Полученный раствор далее используют для определения массовой доли диоксида кремния, диоксида титана, оксида фосфора (V) и оксида алюминия.

Для определения массовой доли диоксида кремния аликвотную часть раствора 10 $см^3$ помещают в колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 50 $см^3$ раствора серной кислоты 0,25 $моль/см^3$, 10 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают. Раствор оставляют на 15—20 мин. Приливают 5 $см^3$ восстановительной смеси, доводят водой до 100 $см^3$, тщательно перемешивают и выдерживают в течение 30 мин.

Оптическую плотность полученного раствора кремнемолибденового комплекса измеряют в интервале длин волн 600—700 нм в кювете толщиной поглощающего слоя 10 см. В качестве раствора сравнения используют раствор, полученный из 5—8 $см^3$ стандартного раствора Б диоксида кремния (в зависимости от содержания кремния в эмали). Массовую долю диоксида кремния определяют по градуировочному графику.

4.3.3 Построение градуировочного графика

В восемь мерных колб вместимостью 100 $см^3$ помещают по 10 $см^3$ раствора контрольного опыта и 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 $см^3$ стандартного раствора Б диоксида кремния, что соответствует 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55; 0,60 мг диоксида кремния. В каждую из колб приливают последовательно по 50 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 0,25 $моль/дм^3$ и по 10 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония, тщательно перемешивая раствор в колбах после добавления каждого из реактивов. Раствор оставляют на 15—20 мин. После этого приливают по 5 $см^3$ восстановительной смеси, доводят водой до метки, перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов на фотоколориметре, используя красный светофильтр (λ = 600—700 нм) в кювете толщиной поглощающего

слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор, полученный из 5—8 $см^3$ стандартного раствора Б, в зависимости от массовой доли диоксида кремния в испытуемой пробе эмали.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массовых концентраций диоксида кремния строят градуировочный график.

4.3.4 Обработка результатов

Массовую долю диоксида кремния X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m100V_1}{m_1V_2}, \quad (6)$$

где m — масса диоксида кремния, найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — общий объем раствора пробы, $см^3$;

m_1 — масса навески эмали, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, взятой для анализа, $см^3$.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Примечание — Фотометрический метод применяют для ускоренного анализа. При необходимости увеличивают количество параллельных определений.

5 Методы определения содержания оксида кальция

5.1 Комплексонометрический метод

Метод основан на титровании в щелочной среде (pH 12) ионов кальция комплексоном III в присутствии металлоиндикатора флуорексона в растворе, полученном после отделения диоксида кремния и осаждения суммы полуторных оксидов уротропином. Диапазон определяемых массовых долей оксида кальция — 1% — 20 %.

5.1.1 Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Уротропин (гексаметилентетрамин) по ГОСТ 1381, раствор 300 $г/дм^3$.

Индигокармин, индикатор, раствор 2,5 $г/дм^3$ в этиловом спирте, разбавленном 1 : 1.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор 200 $г/дм^3$.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Флуорексон.

Индикаторная смесь; растирают в ступке 0,4 г флуорексона, 0,33 г тимолфталеина и 40 г хлористого калия.

Триэтаноламин, раствор 1 : 2.

Железо карбонильное [2], раствор 10 $г/дм^3$: навеску 10 г помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют при нагревании в 100 $см^3$ соляной кислоты (1 : 1), затем по каплям прибавляют азотную кислоту (~5 $см^3$), упаривают до влажных солей, приливают 50 $см^3$ соляной кислоты (1 : 1). Содержимое стакана растворяют при нагревании, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой, перемешивают.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 $моль/дм^3$: 9,3 г трилона Б растворяют при нагревании в 100—150 $см^3$ воды. Раствор фильтруют, переносят в колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой, перемешивают.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530. Стандартный раствор: 1,7857 г углекислого кальция (предварительно высушенного при температуре 105 °С — 110 °С) помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 10 $см^3$ соляной кислоты (1 : 1) и нагревают до полного растворения навески. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки и перемешивают. Массовая концентрация (в расчете на оксид кальция) — 0,001 $г/см^3$.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду кальция 10—20 $см^3$ стандартного раствора кальция помещают в колбу вместимостью 250 $см^3$, разбавляют водой до 75—80 $см^3$. Добавляют 3—5 капель индикатора индигокармина и раствора гидроксида калия сначала до перехода окраски раствора из голубой в лимонную, а затем еще 10 $см^3$ в избыток, что соответствует pH 12. Добавляют 0,1 г индикаторной смеси и титруют раствором трилона Б до перехода темно-зеленой окраски

в фиолетовую. Одновременно проводят контрольный опыт. Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду кальция C, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V - V_1}, \quad (7)$$

где m — масса оксида кальция, соответствующая 10 см^3 стандартного раствора кальция, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвотной части стандартного раствора кальция, см^3;

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

5.1.2 Проведение анализа

Объединенный фильтрат, полученный после выделения диоксида кремния (4.1.2 или 4.2.2), или его аликвотную часть 200 см^3, если в дальнейшем используется метод атомной абсорбции, упаривают до объема 120—150 см^3, прибавляют 2 см^3 раствора железа (10 г/дм^3). Раствор нейтрализуют аммиаком до появления осадка гидроксида железа (III), прибавляют 20 см^3 раствора уротропина, нагревают до 70 °С — 80 °С. Выпавший осадок гидроксидов выдерживают в теплом месте в течение 10—15 мин до коагуляции осадка. Раствор с осадком после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр средней плотности. Первую порцию фильтрата отбрасывают.

Отбирают в колбу для титрования аликвотную часть 25—100 см^3 (в зависимости от содержания оксида кальция). Если в пробе присутствует марганец, то для устранения его влияния к аликвотной части добавляют 5 см^3 раствора триэтаноламика. Приливают 3—5 капель индикатора индигокармина и раствора гидроксида калия до перехода окраски раствора в лимонный цвет, затем еще 10 см^3 в избыток, прибавляют 0,1 г индикаторной смеси и при энергичном перемешивании титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора в фиолетовую.

Одновременно проводят контрольный опыт.

5.1.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида кальция X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)CV_4 100}{V_3 m}, \quad (8)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция в аликвотной части пробы, см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование контрольного опыта, см^3;

C — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду кальция, г/см^3;

V_4 — общий объем раствора пробы, см^3;

V_3 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

5.2 Перманганатометрический метод

Метод основан на осаждении кальция оксалатом аммония в виде кристаллического осадка оксалата кальция, растворении его в серной кислоте и титровании выделившейся при этом щавелевой кислоты перманганатом калия.

Диапазон определяемых массовых долей оксида кальция — 1 % — 20 %.

5.2.1 Реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712, раствор 60 г/см^3.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Уротропин, раствор 30 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор: 3,16 г соли растворяют в 1 дм^3 воды, тщательно перемешивают, фильтруют через волокнистый асбест или стеклянную вату в склянку из темного стекла и выдерживают 6—8 сут. После этого раствор декантируют и хранят в склянке из темного стекла.

Для определения массовой концентрации раствора марганцовокислого калия навеску 0,2 г щавелевокислого натрия, высушенного при температуре 105 °С — 110 °С, помещают в колбу вместимостью 250 см^3. Приливают 100—150 см^3 горячей воды, 40 см^3 серной кислоты (1 : 4), нагревают до 80 °С; после полного растворения навески быстро титруют раствором марганцовокислого калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

Массовую концентрацию С раствора марганцовокислого калия по оксиду кальция, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m\ 0,4179}{V}, \qquad (9)$$

где m — масса щавелевокислого натрия, г;

0,4179 — коэффициент пересчета щавелевокислого натрия на оксид кальция;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3.

5.2.2 Проведение анализа

Отделение полуторных оксидов проводят по 5.1.2 до слов «Отбирают в колбу для титрования».

К аликвотной части раствора (в зависимости от содержания оксида кальция) приливают 30 см^3 раствора щавелевокислого аммония массовой концентрации 60 г/дм^3, смесь нагревают до 70 °С — 80 °С и медленно, по каплям, прибавляют разбавленный (1 : 1) раствор аммиака (при сильном перемешивании) до появления запаха аммиака. Раствор с осадком щавелевокислого кальция выдерживают в теплом месте 30 мин. Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и промывают небольшим количеством холодной дистиллированной воды для удаления хлорид-ионов и избытка оксалата аммония. Промытый осадок смывают горячей водой в колбу, в которой велось осаждение, приливают 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 4, промывают фильтр разбавленной серной кислотой (1 : 10), нагревают до 80 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления бледно-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Параллельно проводят контрольный опыт.

5.2.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида кальция X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)V_4 C\ 100}{V_3 m}, \qquad (10)$$

где V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование его аликвотной части, см^3;

V_2 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см^3;

V_4 — общий объем раствора пробы, см^3;

C — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия по оксиду кальция, г/см^3;

V_3 — объем аликвотной части раствора пробы, взятый для определения массовой доли оксида кальция, см^3;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

6 Комплексонометрический метод определения содержания оксида магния

Метод основан на способности ионов кальция и магния в растворе при pH 9 образовывать комплексное соединение с металлиндикатором хромогеном черным ЕТ-00, окрашенное в сиреневый цвет. При титровании раствором трилона Б комплекс разрушается и раствор приобретает окраску свободного индикатора. Содержание оксида магния определяют с учетом ранее определенного содержания оксида кальция. Диапазон определяемых массовых долей оксида магния — 1 % — 4 %.

6.1 Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий хлорид по ГОСТ 4234.

Аммоний хлорид по ГОСТ 3773.

Аммонийная буферная смесь: 20 г хлорида аммония растворяют в 500 см^3 воды, добавляют 100 см^3 раствора аммиака, разбавляют водой до 1 дм^3, перемешивают.

Хромоген черный ЕТ-00, индикатор: тщательно растирают в агатовой ступке 0,1 г индикатора с 10 г хлорида калия.

Магний металлический.

Магния оксид по ГОСТ 4526.

Стандартный раствор магния массовой концентрации по оксиду магния 1 г/дм^3: навеску 0,6031 г металлического магния или 1,0000 г оксида магния, предварительно прокаленного при температуре 700 °С — 800 °С до постоянной массы, растворяют в 40 см^3 разбавленной (1 : 1) соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Соль динатриевая этилендиамин -N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор по 5.1.1.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду магния в колбу для титрования отбирают 10—20 см^3 стандартного раствора магния, разбавляют до 100 см^3 водой, добавляют 20 см^3 аммонийной буферной смеси, 0,1 г индикатора хромогена черного ЕТ-00 и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиреневой в голубую.

Массу оксида магния, взаимодействующую с 1 см^3 раствора трилона Б, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{V_1 C_1}{V_2}, \tag{11}$$

где V_1 — объем стандартного раствора магния, взятый для титрования, см^3;

C_1 — массовая концентрация магния в стандартном растворе в пересчете на оксид магния, г/см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

6.2 Проведение анализа

Аликвотную часть фильтрата, полученного после осаждения суммы оксидов уротропином (5.1.2), помещают в колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют водой до 100 см^3, приливают 20 см^3 аммонийной буферной смеси, добавляют 0,1 г индикатора и титруют сумму оксидов кальция и магния раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиреневой в голубую. Одновременно проводят контрольный опыт.

6.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида магния X, %, рассчитывают по формуле

$$X_1 = \frac{C(V_1 - V_2)V_4 100}{V_3 m}, \tag{12}$$

где C — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду магния, г/см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы оксидов магния и кальция в аликвотной части, см^3;

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование оксида кальция в равной аликвотной части, см^3;

V_4 — общий объем анализируемого раствора, см^3;

V_3 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3;

m — масса навески эмали, взятой для анализа, г.

Из результата анализа X_1 вычитают результат контрольного опыта X_0, рассчитанный по такой же формуле.

Окончательный результат анализа X, %,

$$X = X_1 - X_0. \tag{13}$$

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

7 Методы определения содержания оксида алюминия

7.1 Комплексонометрический метод

Метод основан на образовании при pH 5,5—5,8 бесцветного внутрикомплексного соединения алюминия с трилоном Б, взятым в избытке, который затем оттитровывают стандартным раствором уксуснокислого цинка с индикатором ксиленоловым оранжевым. Диапазон определяемых массовых долей оксида алюминия — 1% — 12 %.

7.1.1 Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Гидроксид натрия по ГОСТ 4328, 30%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Фенолфталеин (индикатор) [3], 0,1%-ный спиртовой раствор.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Буферный раствор (pH 5,7—5,8): 300 г уксуснокислого натрия растворяют в 300—400 $см^3$ воды, приливают 6 $см^3$ уксусной кислоты, доливают до 1 $дм^3$ водой, перемешивают.

Цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823, раствор молярной концентрации 0,025 моль/$дм^3$: 5,5 г уксуснокислого цинка растворяют в 200—300 $см^3$ воды, приливают 5 $см^3$ уксусной кислоты, доливают до 1 $дм^3$ водой и перемешивают.

Алюминий металлический. Стандартный раствор массовой концентрации 1 г/$дм^3$: 1,0000 г металлического алюминия помещают в стакан вместимостью 500 $см^3$ и осторожно растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты 1 : 1, прибавляют несколько капель азотной кислоты до прекращения вспенивания раствора и кипятят до удаления оксидов азота. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают водой до метки, перемешивают; 1 $см^3$ содержит 0,00189 г оксида алюминия.

Квасцы железоаммонийные [4], раствор с массовой концентрацией железа 0,01 г/$см^3$: 86,4 г квасцов растворяют в горячей воде, приливают 25 $см^3$ соляной кислоты. После охлаждения полученный раствор в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ доливают водой до метки, перемешивают, фильтруют.

Железо карбонильное [2], раствор массовой концентрации 0,01 г/$см^3$: 10 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют при нагревании в 100 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, затем по каплям прибавляют азотную кислоту для окисления двухвалентного железа до трехвалентного, упаривают до влажных солей, приливают 50 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, снова упаривают до влажных солей, приливают 50 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Содержимое стакана осторожно нагревают до полного растворения солей, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Уротропин (гексаметилентетрамин), раствор массовой концентрации 300 г/$дм^3$.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации 0,025 моль/$дм^3$: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$ и растворяют при нагревании в 100—150 $см^3$ воды. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Для определения массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия 2,5; 5,0 или 10,0; 15,0; 20 $см^3$ стандартного раствора алюминия помещают в колбы вместимостью 250 $см^3$, куда предварительно внесено 30—50 $см^3$ раствора трилона Б и несколько капель фенолфталеина. Затем добавляют по каплям раствор гидроксида натрия до появления малиновой окраски, которая исчезает от прибавления одной капли соляной кислоты. После этого приливают 20 $см^3$ буферного раствора, нагревают до кипения и кипятят в течение 1—2 мин. Раствор охлаждают, прибавляют 0,1 г индикатора ксиленолового оранжевого, перемешивают и титруют раствором уксуснокислого цинка до перехода желтой окраски раствора в малиновую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия C, г/$см^3$, вычисляют по формуле

$$C = \frac{V 0{,}00189}{(V_1 - V_2)K}, \qquad (14)$$

где V — объем стандартного раствора алюминия, взятый для определения массовой концентрации, см^3;

0,00189 — массовая концентрация стандартного раствора алюминия по оксиду алюминия, г/см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б, взятый для титрования с избытком, см^3;

V_2 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка трилона Б, см^3;

K — соотношение между трилоном Б и раствором уксуснокислого цинка.

Для установления соотношения K в колбу вместимостью 250 см^3 вводят определенное количество раствора трилона Б, приливают 20 см^3 буферного раствора, разбавляют водой до 75—100 см^3. Добавляют 0,1 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором уксуснокислого цинка до перехода окраски индикатора в малиновую.

Соотношение K рассчитывают по формуле

$$K = \frac{V_3}{V_4}, \qquad (15)$$

где V_3 — объем раствора трилона Б, взятый для титрования, см^3;

V_4 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование трилона Б, см^3.

Ксиленоловый оранжевый, индикатор: растирают в ступке 0,1 г индикатора с 10 г хлористого натрия.

7.1.2 Проведение анализа

7.1.2.1 Осадок гидроксидов на фильтре, полученный по 5.1.2, растворяют в 20—25 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, собирая раствор в ту же емкость, в которой проводили осаждение. Фильтр промывают 6—8 раз теплым раствором соляной кислоты, разбавленной 1 : 100, затем холодной водой 2—3 раза. Раствор упаривают до объема 20—25 см^3 и тонкой струей осторожно вливают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, в которую предварительно налито 40 см^3 30%-ного раствора гидроксида натрия. Колбу энергично встряхивают в течение 1—2 мин, затем охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают. Осадку дают отстояться и фильтруют раствор через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первую порцию фильтрата.

Аликвотную часть фильтрата 100 см^3 при содержании оксида алюминия менее 3 %, 50 см^3 при содержании оксида алюминия более 3 % и 25 см^3 при содержании оксида алюминия более 10 % помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют, если нужно, до 100 см^3 водой. К раствору приливают из бюретки точно отмеренное количество трилона Б (20—25 см^3), нейтрализуют соляной кислотой в присутствии фенолфталеина, добавляя ее по каплям до обесцвечивания раствора, приливают 20 см^3 буферного раствора, нагревают содержимое колбы до кипения и кипятят 1—2 мин.

Если трилона Б взято недостаточно, раствор при нагревании мутнеет. В этом случае в колбу приливают соляную кислоту до просветления раствора, вводят дополнительно 20 см^3 трилона Б, по каплям из бюретки приливают раствор гидроксида натрия до появления малинового окрашивания в присутствии фенолфталеина. Осторожно, по каплям нейтрализуют раствор соляной кислотой до обесцвечивания раствора, приливают 10 см^3 буферного раствора, нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин.

Раствор охлаждают, прибавляют 0,1 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют избыток трилона Б раствором уксуснокислого цинка до перехода желтой окраски раствора в малиновую.

Одновременно проводят контрольный опыт.

7.1.2.2 Определение массовой доли оксида алюминия из отдельной навески

0,5 г эмали помещают в платиновую чашку, приливают 15—20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1 : 4, 10—15 см^3 фтористо-водородной кислоты. Раствор выпаривают досуха и осторожно прокаливают в муфельной печи при температуре 750 °С — 900 °С в течение 5—7 мин. Остаток в чашке сплавляют с 3—5 г пиросернокислого калия при этой же температуре до получения прозрачного плава. После охлаждения плав растворяют в горячей воде с добавлением 15—20 см^3 соляной кислоты. Раствор из чашки переносят в стакан вместимостью 400 см^3, обмывают чашку 2—3 раза горячей водой, присоединяя промывные воды к основному раствору. Стакан выдерживают на плите при умеренном нагревании до получения прозрачного раствора, упаривают, если нужно, до объема 120—150 см^3, охлаждают, приливают 2 см^3 раствора железоаммонийных квасцов или карбонильного железа. Раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения в осадок гидроксидов железа, алюминия, титана, нагревают до 70 °С — 80 °С, приливают 20 см^3 уротропина и оставляют стоять в теплом месте на 10—15 мин.

Осадок гидроксидов отфильтровывают на фильтр средней плотности и, не промывая, растворяют в 20—25 см^3 горячей соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, собирая раствор в тот же стакан, в котором проводили осаждение. Далее анализ ведут, как указано в 7.1.2.1, начиная со слов «Фильтр промывают». Одновременно проводят контрольный опыт.

7.1.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида алюминия X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2 K) C V_4 100}{V_5 m}, \qquad (16)$$

где V_1 — объем раствора трилона Б, взятый с избытком, см^3;

V_2 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка трилона Б, см^3;

K — соотношение между растворами трилона Б и уксуснокислого цинка;

C — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, г/см^3;

V_4 — общий объем раствора пробы, см^3;

V_3 — объем аликвотной части фильтрата, см^3;

m — масса навески эмали, г.

Если часть общего объема раствора пробы использовалась для метода атомной абсорбции, то массовую долю оксида алюминия X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2 K) C V_4 100}{V_3 m} \cdot \frac{V_6}{V_5}. \qquad (17)$$

где V_1, V_2, K, C, V_4, V_3, m — см. формулу (16);

V_6 — объем раствора, из которого взята аликвотная часть для анализа, см^3;

V_5 — объем основного фильтрата, взятого для определения оксида алюминия, см^3.

Из результата анализа X_1 вычитают результат контрольного опыта X_0, рассчитанный по тем же формулам.

Окончательный результат анализа X, %,

$$X = X_1 - X_0. \qquad (18)$$

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

7.2 Фотометрический метод

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет комплексного соединения алюминия с алюминоном при pH 4,5—4,6 и измерении оптической плотности раствора. Мешающее влияние железа устраняют с помощью гидроксида натрия и аскорбиновой кислоты, диапазон определяемых массовых долей оксида алюминия — 1% — 12 %.

7.2.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Квасцы железоаммонийные [4], раствор с массовой концентрацией железа 0,01 г/см^3 по 7.1.1.

Железо карбонильное [2], раствор массовой концентрации 0,01 г/см^3 по 7.1.1.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, 30%-ный и 5%-ный растворы.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1.

Алюминон, раствор 1 г/дм^3: 1 г алюминона помещают в стакан вместимостью 200 см^3 и растворяют в 50—70 см^3 воды при кипячении в течение 5 мин. Раствор охлаждают, фильтруют и разбавляют предварительно прокипяченной водой до 1 дм^3 в мерной колбе.

Фенолфталеин (индикатор) [3], 0,1%-ный спиртовый раствор.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Буферный раствор (pH 4,5—4,6): 115 г уксуснокислого натрия растворяют в 600 см^3 воды, раствор фильтруют, прибавляют 70—75 см^3 соляной кислоты (1 : 1), разбавляют прокипяченной водой в мерной колбе до 1 дм^3 и перемешивают.

Кислота аскорбиновая, водный раствор 20 г/см^3, свежеприготовленный.

Стандартный раствор с массовой концентрацией алюминия 0,1 мг/см^3: 10 см^3 стандартного раствора по 7.1.1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой, перемешивают.

7.2.2 Проведение анализа

Аликвотную часть щелочного раствора, полученного по 7.1.2.1 или 7.1.2.2, равную 25, 10 или 5 см^3 при содержании оксида влюминия 1 % — 3 %, 3 % — 6 % и 6 % — 12 % соответственно, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают до метки 5%-ный раствор гидроксида натрия, перемешивают. Аликвотную часть разбавленного щелочного раствора (в соответствии с таблицей 2) помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 2—3 капли индикатора фенолфталеина, нейтрализуют соляной кислотой (1 : 1) до исчезновения окраски, прибавляют 2 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и оставляют на 5—7 мин.

Таблица 2

Массовая доля оксида алюминия, %	Навеска, г	Схема разведения пробы	Объем аликвотной части, см^3	Масса алюминия в аликвотной части раствора, мг
1—1,5	0,5	$\frac{0,5 \cdot 25}{250 \quad 100}$	10	0,025—0,035
1,5—3	0,5	$\frac{0,5 \quad 25}{250 \quad 100}$	5	0,015—0,033
3—6	0,5	$\frac{0,5 \quad 10}{250 \cdot 100}$	5	0,015—0,030
6—12	0,5	$\frac{0,5 \quad 5}{250 \quad 100}$	5	0,015—0,030

Затем приливают 20 см^3 буферного раствора и 4 см^3 раствора алюминона при перемешивании. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой, перемешивают. Одновременно проводят контрольный опыт. Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора при λ = 530 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Из полученных значений оптической плотности раствора пробы вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта и по градуировочному графику находят массу алюминия.

7.2.3 Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 вносят 2; 4; 6; 8; 10 см^3 стандартного раствора алюминия, что соответствует 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мг алюминия; еще одну колбу используют для проведения контрольного опыта.

Во все колбы приливают по 2 см^3 раствора железоаммонийных квасцов или карбонильного железа и далее поступают, как указано в 7.1.2.1, начиная со слов «тонкой струей». Аликвотную часть щелочного раствора 10 см^3 помещают в колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 1—2 капли фенолфталеина и проводят анализ, как указано в 7.2.2.

По измеренным значениям оптической плотности стандартных растворов, за вычетом значения оптической плотности раствора контрольного опыта, и соответствующим им массам алюминия строят градуировочный график.

7.2.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида алюминия в эмали X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_1 1,8894 \cdot 100}{m V_2}, \qquad (19)$$

где m — масса алюминия, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем аликвотной части, см^3;

1,8894 — коэффициент пересчета алюминия на оксид алюминия;

m — масса навески эмали, г;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

8 Фотометрический метод определения содержания оксида фосфора (V)

Метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикислоты с последующим восстановлением ее в солянокислой среде ионами двухвалентного железа в присутствии тиомочевины и сернокислой меди до комплексного соединения, окрашенного в синий цвет, с последующим измерением оптической плотности раствора. Комплекс устойчив в течение 30 мин. Диапазон определяемых массовых долей оксида фосфора — 1 % — 5 %.

8.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Квасцы железоаммонийные [4], раствор с массовой концентрацией железа 0,025 г/см^3 по 7.1.1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор 10 г/дм^3.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 80 г/дм^3.

Восстановительная смесь: смешивают 150 см^3 раствора сернокислой меди и 700 см^3 раствора тиомочевины. После отстаивания в течение 24 ч смесь фильтруют, осадок отбрасывают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор 50 г/дм^3.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198. Стандартный раствор А с массовой концентрацией фосфора 0,1 мг/см^3: 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного при температуре 105 °С — 110 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 100 см^3 воды, доливают водой до метки, перемешивают. Раствор Б с массовой концентрацией фосфора 0,01 мг/см^3: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки, перемешивают.

8.2 Проведение анализа

8.2.1 В колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть щелочного фильтрата по 7.1.2 в соответствии с таблицей 3 или 50 см^3 при массовой доле оксида фосфора (V) от 0,5 % до 2,5 % и 25 см^3 при массовой доле от 2,5 % до 5 % раствора по 4.3.2.

Таблица 3

Массовая доля оксида фосфора (V), %	Аликвотная часть щелочного фильтрата, см^3	Количество оксида фосфора (V) в аликвотной части, мг
От 0,1 до 0,3 включ.	25	0,05—0,15
Св. 0,3 до 0,6 включ.	10	0,07—0,15
Св. 0,6 до 1,5 включ.	5	0,07—0,15
Св. 1,5 до 3,0 включ.	2,5	0,07—0,15
Св. 3,0 до 5,0 включ.	1,0	0,06—0,12

Приливают 2 см^3 раствора железоаммонийных квасцов, 20—25 см^3 воды и аммиак до начала образования устойчивого осадка гидроксида железа, который сразу растворяют в минимальном количестве соляной кислоты (1 : 1), прибавляя ее по каплям и каждый раз тщательно перемешивая раствор, затем добавляют 2 см^3 этой же кислоты в избыток. К полученному раствору приливают 10 см^3 восстановительной смеси, перемешивают, через 5 мин добавляют 10 см^3 соляной кислоты (1 : 1), затем по каплям при перемешивании приливают 8 см^3 раствора модибденовокислого аммония и продолжают перемешивание в течение 1 мин; разбавляют водой до объема 100 см^3 и перемешивают.

Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора по отношению к раствору контрольного опыта в кювете толщиной слоя 50 мм при λ = 650 нм.

Массу пятиокиси фосфора находят по градуировочному графику.

8.2.2 Определение массовой доли оксида фосфора (V) из отдельной навески

0,5 г эмали растворяют в платиновой чашке в 10—15 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 7—10 см^3 фтористо-водородной кислоты при нагревании, выпаривают досуха и сплавляют в муфеле при 800 °С с пиросернокислым калием (3—5 г) до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают в горячей воде с добавлением 10—20 см^3 соляной кислоты.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки, фильтруют, если раствор мутный.

Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3 отбирают в колбу вместимостью 100 см^3 и проводят анализ по 8.2.1, начиная со слов «Приливают 2 см^3 железоаммонийных квасцов».

8.3 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 помещают по 2 см^3 железоаммонийных квасцов, 2 см^3 соляной кислоты (1 : 1), из бюретки 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; и 9,0 см^3 стандартного раствора Б фосфора, что соответствует 0,01; 0,03; 0,05; 0,07 и 0,09 мг фосфора. Шестая колба служит для проведения контрольного опыта градуировочного графика.

Далее проводят анализ по 8.2.1, начиная со слов «аммиак до начала образования устойчивого осадка».

По измеренным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам фосфора строят градуировочный график.

8.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида фосфора (V) в эмали X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_1 2{,}2914 \cdot 100}{m V_2}, \qquad (20)$$

где m_1 — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — объем аликвотной части щелочного фильтрата, см^3;

2,2914 — коэффициент пересчета на оксид фосфора;

m — масса навески эмали, г;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

9 Методы определения содержания оксида железа (III)

9.1 Фотометрический метод

Метод основан на образовании в аммиачной среде окрашенного комплексного соединения трисульфосалицилата железа и измерении оптической плотности окрашенного раствора. Диапазон определяемых массовых долей оксида железа — 0,5 % — 7 %.

9.1.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 4.

Кислота 2-водная сульфосалициловая по ГОСТ 4478, раствор 100 г/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1 : 3.

Кислота винная, раствор 200 г/дм^3.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Железо карбонильное [2], стандартный раствор А с массовой концентрацией железа 0,1 мг/см^3: 0,1000 г карбонильного железа растворяют в 50 см^3 азотной кислоты (1 : 3), раствор нагревают до прекращения выделения окислов азота. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор Б с массовой концентрацией железа 0,1 мг/см^3: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

9.1.2 Проведение анализа

Навеску 0,1 г эмали помещают в платиновую чашку, приливают 10 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 5 см^3 фтористо-водородной кислоты. Выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2 г пиросернокислого калия, полученный плав выщелачивают в 20 см^3 серной кислоты (1 : 4) при умеренном нагревании.

Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки, перемешивают.

Аликвотную часть раствора 25 см^3 при массовой доле оксида железа до 1,5 %, 10 см^3 при массовой доле оксида железа от 1,5 % до 3 %, 5 см^3 при массовой доле оксида железа от 3 % до 7 % помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 25 см^3 раствора винной кислоты, 15—20 см^3 сульфосалициловой кислоты, нейтрализуют аммиаком до появления устойчивой желтой окраски, затем добавляют 5 см^3 аммиака в избыток. Раствор доливают до метки водой и перемешивают. Одновременно проводят контрольный опыт. Оптическую плотность полученного раствора измеряют на спектрофотометре или фотоколориметре при длине волны 420—430 нм в кювете толщиной поглощающего слоя 20 см, используя в качестве раствора сравнения воду; вычитают оптическую плотность раствора контрольного опыта. Массу железа находят по градуировочному графику.

9.1.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см^3 приливают последовательно 5, 10, 15, 20, 25, 30 см^3 стандартного раствора железа (раствор Б), что соответствует 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг железа, еще одну колбу используют для контрольного опыта. В каждую колбу приливают по 2 см^3 раствора винной кислоты, 15—20 см^3 раствора сульфосалициловой кислоты, аммиак до перехода окраски раствора в желтый цвет и в избыток — 5 см^3. Растворы в колбах доливают водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют, как указано в 9.1.2. По значениям оптической плотности растворов, за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам железа, строят градуировочный график.

9.1.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида железа (III) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_2 1{,}4298 \cdot 100}{m V_1}, \qquad (21)$$

где m_1 — масса фосфора, найденная по градуировочному графику, г;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3;

1,4298 — коэффициент пересчета на оксид железа (III);

m — масса навески эмали, г;

V — объем аликвотной части раствора, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

9.2 Титриметрический метод

Метод основан на восстановлении трехвалентного железа раствором хлористого олова до двухвалентного и титровании последнего раствором двухромовокислого калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната натрия. Диапазон определяемых массовых долей оксида железа — 2 % — 7 %.

9.2.1 Реактивы, растворы

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1.

Железо карбонильное [2].

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Олово двухлористое, раствор 100 г/дм^3: 100 г двухлористого олова растворяют в 250 см^3 соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Ртуть хлорная, водный раствор 60 г/дм^3.

Дифениламин-4 сульфокислоты натриевая соль (дифениламинсульфонат натрия), индикатор, водный раствор 20 г/дм^3: 2 г дифениламинсульфоната натрия растворяют в 100 см^3 воды.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, растворы А и Б.

Стандартный раствор А массовой концентрации по оксиду железа 0,008573 г/см^3: 5,2645 г двухромовокислого калия, высушенного при 180 °С — 200 °С до постоянной массы, помещают в стакан вместимостью 30 см^3 и растворяют в 100 см^3 воды. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор Б массовой концентрации по оксиду железа 0,001715 г/см^3: 200 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

9.2.2 Проведение анализа

Навеску эмали 1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 15 см^3 серной кислоты (1 : 4), 5—7 см^3 фтористо-водородной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 20—25 см^3 соляной кислоты (1 : 1) при нагревании. Раствор количественно переводят в колбу вместимостью 250—300 см^3. Если материал не растворился полностью, содержимое платиновой чашки переносят на фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, прокаливают при температуре 600 °С — 700 °С. Осадок сплавляют с пиросернокислым калием, после охлаждения плав выщелачивают и полученный раствор присоединяют к основному раствору. Раствор нагревают до температуры 80 °С — 90 °С, затем по каплям приливают раствор двухлористого олова до обесцвечивания и в избыток 1—2 капли, добавляют 10 см^3 серной кислоты (1 : 4), стенки колбы обмывают водой, раствор охлаждают, приливают 5 см^3 раствора хлорной ртути и перемешивают. Через 5 мин приливают 5 см^3 раствора дифениламинсульфоната натрия и титруют раствором двухромовокислого калия до устойчивой в течение 10—20 с темно-фиолетовой окраски раствора. Одновременно проводят контрольный опыт.

9.2.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида железа X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_2)C}{m} \cdot 100, \qquad (22)$$

где V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование оксида железа, см^3;

V_2 — объем раствора двухромовокислого калия в контрольном опыте, см^3;

C — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия по оксиду железа, г/см^3;

m — навеска эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

10 Методы определения содержания диоксида титана

10.1 Фотометрический метод

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет устойчивого соединения четырехвалентного титана с диантипирилметаном в растворе соляной кислоты и измерении оптической плотности раствора. Диапазон определяемых массовых долей диоксида титана — 0,1 % — 4 %.

10.1.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1, и раствор 1 моль/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 1, 1 : 4, 1 : 10.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Кислота аскорбиновая [5], свежеприготовленный раствор 100 г/дм^3.

Диантипирилметан, раствор 50 г/дм^3: 50 г диантипирилметана растворяют в 700 см^3 соляной кислоты концентрации 1 моль/дм^3, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят объем раствора соляной кислотой 1 моль/дм^3 до метки.

Диоксид титана, стандартный раствор А с массовой концентрацией диоксида титана 0,4 мг/см^3: навеску диоксида титана 0,1000 г, предварительно прокаленную в платиновом или фарфоровом тигле при 900 °С в течение 40 мин, помещают в платиновый тигель и сплавляют при 700 °С с 2—3 г пиросернокислого калия до получения прозрачного плава.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 30—50 см^3 серной кислоты (1 : 4). Для полного растворения плава стакан выдерживают на плите при умеренном нагревании до получения прозрачного раствора. Тигель удаляют из стакана и обмывают его водой. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки серной кислотой (1 : 10), перемешивают.

Стандартный раствор Б с массовой концентрацией диоксида титана 0,01 мг/см^3: 25 см^3 стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки серной кислотой (1 : 10) и перемешивают.

10.1.2 Проведение анализа

Аликвотную часть раствора по 9.1.2 20 см^3 при массовой доле диоксида титана в эмали до 0,1 %, 10 см^3 при массовой доле от 1,0 % до 4,0 % или аликвотную часть 20 см^3 раствора по 4.3.2 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 5,0 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, через 5 мин добавляют 10 см^3 соляной кислоты (1 : 1) и 10 см^3 раствора диантипирилметана. Раствор разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете толщиной поглощающего слоя 30 мм при λ = 385 нм, используя в качестве раствора сравнения аликвотную часть раствора, в которую добавлены все указанные выше реактивы, кроме диантипирилметана. Одновременно проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора пробы за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу диоксида титана по градуировочному графику.

10.1.3 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика при массовой доле диоксида титана до 1,0 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 приливают 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 см^3 стандартного раствора диоксида титана (раствор Б), что соответствует 0,01; 0,03; 0,05; 0,07 мг диоксида титана.

При массовой доле диоксида титана более 1 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 приливают 7,0; 10,0; 12,0; 15,0 см^3 стандартного раствора двуокиси титана (раствор Б), что соответствует 0,07; 0,10; 0,12; 0,15 мг диоксида титана. Одновременно проводят контрольный опыт.

В колбы прибавляют 5 см^3 аскорбиновой кислоты, через 5 мин — 15 см^3 соляной кислоты (1 : 1) и 10 см^3 диантипирилметана, разбавляют водой до метки и через 20—30 мин измеряют оптическую плотность раствора в кювете толщиной поглощающего слоя 30 мм при λ = 385 нм, используя в качестве раствора сравнения воду. По найденным значениям оптической плотности растворов, за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им массам диоксида титана, строят градуировочный график.

10.1.4 Обработка результатов

Массовую долю диоксида титана X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_2}{m V_1} \cdot 100, \qquad (23)$$

где m_1 — масса титана, найденная по градуировочному графику, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3;

m — масса навески эмали, г;

V — общий объем раствора пробы, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать указанных в таблице 1.

Примечание — Допускается применение фотометрического метода при массовой доле диоксида титана от 4 % до 20 %.

10.1.5 Навеску эмали 0,1 г растворяют в платиновой чашке в 10—15 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 5—10 см^3 фтористо-водородной кислоты при нагревании, выпаривают досуха.

Сухой остаток сплавляют с 3—5 г пиросернокислого калия, плав выщелачивают в 60 см^3 серной кислоты (1 : 1) при нагревании. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки водой, перемешивают.

Аликвотную часть раствора 5 см^3 при массовой доле от 8 % до 20 % помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и далее проводят анализ, как указано в 10.1.2, начиная со слов «приливают 5,0 см^3 раствора аскорбиновой кислоты». Построение градуировочного графика и обработка результатов — по 10.1.3 и 10.1.4.

10.2 Титриметрический метод

Метод основан на восстановлении четырехвалентного титана (IV) до титана (III) амальгамированным цинком. Трехвалентный титан титруют раствором хлорного железа в присутствии роданистого аммония. Диапазон определяемых массовых долей диоксида титана — 4 % — 20 %.

10.2.1 Реактивы и растворы

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522, раствор 100 г/дм^3.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 1.

Цинк металлический по ГОСТ 3640.

Цинк амальгамированный: 500 г металлического цинка помещают в фарфоровую чашку, заливают серной кислотой (1 : 4), добавляют 5—7 капель металлической ртути, тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Раствор сливают, а цинк несколько раз промывают водой.

Приготовленный таким образом амальгамированный цинк хранят в банке с притертой пробкой под слоем воды.

Диоксид титана.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, стандартный раствор: 8,0 г хлорного железа растворяют в 500 см^3 воды, приливают 30 см^3 соляной кислоты. После полного растворения навески раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, разбавляют водой до метки, перемешивают.

Для определения массовой концентрации раствора хлорного железа по диоксиду титана 0,1000 г диоксида титана, прокаленного в платиновом тигле при температуре 800 °С — 900 °С в течение 40 мин, сплавляют в платиновой чашке с пиросернокислым калием при температуре 800 °С до получения прозрачного плава. Плав выщелачивают в 50—70 см^3 серной кислоты (1 : 4): в стакан вместимостью 500 см^3 приливают 30 см^3 соляной кислоты, 15 г амальгамированного цинка, горячей воды до общего объема 200—250 см^3. Стакан накрывают часовым стеклом, раствор кипятят в течение 1 ч, считая с момента его закипания, объем раствора поддерживают постоянным, доливая дистиллированную воду.

В результате восстановления титана раствор в стакане окрашивается в сиреневый цвет. Горячий раствор быстро фильтруют через воронку с фильтром из стеклянной ваты в колбу вместимостью 500 см^3. Стакан и воронку промывают несколько раз горячей водой. В горячий фильтрат добавляют 10 см^3 роданистого аммония и быстро титруют восстановленный титан раствором хлорного железа до появления устойчивого желтовато-оранжевого окрашивания, не исчезающего в течение 1—2 мин.

Массовую концентрацию раствора хлорного железа по диоксиду титана C, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V}, \qquad (24)$$

где m — масса диоксида титана, г;

V — объем раствора хлорного железа, израсходованный на титрование, см^3.

10.2.2 Проведение анализа

Навеску 0,5 г эмали помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 10—15 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 7—10 см^3 фтористо-водородной кислоты. Раствор выпаривают досуха и осторожно прокаливают в муфельной печи при температуре 800 °С. Остаток сплавляют с пиросернокислым калием при температуре 800 °С — 900 °С до получения прозрачного плава, который после охлаждения выщелачивают в стакане вместимостью 500 см^3. Приливают 50—70 см^3 серной кислоты (1 : 4), 30 см^3 соляной кислоты, 15 г амальгамированного цинка и горячей воды до общего объема раствора 200—250 см^3. Стакан накрывают часовым стеклом, раствор кипятят в течение 1 ч с момента закипания; при кипячении объем раствора поддерживают постоянным, доливая дистиллированную воду. Горячий раствор быстро фильтруют через воронку с фильтром из стеклянной ваты в колбу вместимостью 500 см^3. Стакан и воронку промывают несколько раз горячей водой.

В горячий фильтрат добавляют 10 см^3 роданистого аммония и быстро титруют восстановленный титан раствором хлорного железа до появления устойчивой желтовато-оранжевой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин.

Одновременно проводят контрольный опыт.

10.2.3 Обработка результатов

Массовую долю диоксида титана X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)C\ 100}{m}, \qquad (25)$$

где V — объем раствора хлорного железа, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см^3;

V_1 — объем раствора хлорного железа израсходованный на титрование контрольного опыта, см^3;

C — массовая концентрация раствора хлорного железа по диоксиду титана, г/см^3;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

11 Методы определения содержания оксида бора

11.1 Титриметрический метод

Метод основан на образовании сильно диссоциирующих комплексных соединений борной кислоты с многоатомными спиртами (маннитом, глицерином) и титровании образующихся комплексов раствором гидроксида натрия. Мешающее действие железа, марганца, алюминия, никеля устраняют осаждением их углекислым натрием. Для переведения марганца из высшей валентности в низшую добавляют этиловый спирт. Диапазон определяемых массовых долей оксида бора — 7 % — 25 %.

11.1.1 Реактивы, растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Маннит (манитол) [6].

Фенолфталеин (индикатор) [3], 0,1%-ный спиртовый раствор.

Метиловый оранжевый (индикатор) [7].

Глицерин по ГОСТ 6259, разбавленный 1 : 2.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Натрий углекислый по ГОСТ 83, водный раствор 100 г/дм^3.

Метиленовый голубой (индикатор).

Метиленовый красный (индикатор).

Смешанный индикатор: 0,08 г метиленового голубого и 0,12 г метиленового красного растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Примечание — Допускается применение других индикаторов, обеспечивающих переход окраски в области pH 6,5—7,5.

Кислота борная по ГОСТ 9656, стандартный раствор с массовой концентрацией бора 0,001 г/см^3: 5,7192 г борной кислоты помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют в 200—300 см^3 дистиллированной воды (свежепрокипяченной в течение 1 ч и охлажденной), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор 4 г/дм^3: 4 г гидроксида натрия растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды (свежепрокипяченной и охлажденной), разбавляют водой до 1 дм^3.

Для определения концентрации раствора гидроксида натрия по оксиду бора в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10—20 см^3 стандартного раствора борной кислоты, приливают 100 см^3 воды (свежепрокипяченной в течение 1 ч и охлажденной), прибавляют 3 капли смешанного индикатора, 5—7 капель фенолфталеина, 1 г маннита или 20 см^3 глицерина и титруют раствором гидроксида натрия до появления устойчивой фиолетовой окраски. Затем добавляют еще 0,5 г маннита или 10 см^3 глицерина. Если окраска ослабевает, титрование продолжают.

Массовую концентрацию раствора гидроксида натрия по оксиду бора C, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{mV}{V_1}, \qquad (26)$$

где m — масса оксида бора в 1 см^3 стандартного раствора борной кислоты, г;

V — объем стандартного раствора борной кислоты, взятого для титрования, см^3;

V_1 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см^3.

11.1.2 Проведение анализа

Навеску эмали 0,5 г в платиновом тигле смешивают с 5—6 г углекислого натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 800 °С — 850 °С в течение 30—40 мин.

Плав охлаждают, растворяют в горячей воде в стакане вместимостью 300 $см^3$ и нагревают до полного распадания комочков.

Раствор нейтрализуют азотной кислотой (1 : 1) до слабокислой реакции по метиловому оранжевому и осторожно приливают раствор углекислого натрия до слабощелочной реакции, избегая его избытка. Раствор нагревают 5—7 мин на водяной бане, охлаждают и вместе с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают водой до метки, перемешивают, дают немного отстояться осадку гидроокисей металлов, после чего раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

Аликвотную часть раствора 100 $см^3$ помещают в колбу вместимостью 250 $см^3$, подкисляют по смешанному индикатору соляной кислотой (1 : 1), давая 1—3 капли в избыток, и кипятят в течение 15 мин до полного удаления углекислого газа; раствор должен быть окрашен в фиолетовый цвет. После кипячения раствор охлаждают, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до перехода фиолетовой окраски раствора в устойчивую зеленую. Затем к раствору прибавляют 1 г маннита, 5—7 капель фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия до появления фиолетовой окраски. Прибавляют еще 1 г маннита и, если фиолетовая окраска исчезает, продолжают титровать раствором гидроксида натрия до момента, когда при добавлении очередной порции маннита окраска раствора перестанет изменяться. Одновременно проводят контрольный опыт.

11.1.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида бора, X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C(V - V_1)100}{m}, \qquad (27)$$

где C — массовая концентрация раствора гидроксида натрия по оксиду бора, $г/см^3$;

V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование пробы, $см^3$;

V_1 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, $см^3$;

m — масса навески, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

11.2 Потенциометрический метод

Метод основан на образовании сильно диссоциирующих комплексных соединений борной кислоты с многоатомными спиртами (маннитом, глицерином), титровании образующихся комплексов раствором гидроксида натрия и потенциометрическом определении точки эквивалентности. Мешающее влияние алюминия устраняют связыванием его сегнетовой солью.

11.2.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Магнитная мешалка.

pH-метр любого типа в комплекте со стеклянным и хлорсеребряным электродами.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Калий-натрий виннокислый по ГОСТ 5845.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4 и 1 : 10.

Маннит (манитол) [6].

Метиловый оранжевый (индикатор) [7], 0,1%-ный раствор.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор концентрации 2 $г/дм^3$.

Для определения концентрации раствора гидроксида натрия по оксиду бора навески борной кислоты 0,1 и 0,2 г помещают в платиновые тигли и сплавляют с 3 г углекислого калия-натрия. Плавы выщелачивают в воде и поступают далее, как при анализе испытуемой пробы по 11.2.2. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

Массовую концентрацию раствора гидроксида натрия C по оксиду бора, %, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V_1 - V_2}, \qquad (28)$$

где m — масса оксида бора в навеске, г;

V — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование раствора борной кислоты, $см^3$;

V_2 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, $см^3$.

11.2.2 Проведение анализа

Навеску эмали 0,5 г тщательно перемешивают в платиновом тигле с 3 г углекислого калия-натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 800 °С — 850 °С в течение 30—40 мин. Плав выщелачивают горячей водой при нагревании в стакане вместимостью 250 см^3. Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки и тщательно перемешивают. Фильтруют через фильтр средней плотности, фильтр с осадком отбрасывают. Аликвотную часть 50 см^3 полученного фильтрата или раствора, полученного по 12.1.2, помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 0,7 г сегнетовой соли и нейтрализуют серной кислотой (1 : 4) в присутствии метилового оранжевого. Колбу накрывают стеклом и нагревают до кипения, охлаждают. После охлаждения раствор переносят в стакан вместимостью 150 см^3, устанавливают стакан на титровальный столик электромагнитной мешалки, опускают в раствор магнит, электроды и включают мешалку. С помощью серной кислоты (1 : 10) и раствора гидроксида натрия (0,2 г/дм^3) нейтрализуют раствор до pH 7,0. В нейтральный раствор вводят 3—4 г маннита, при этом стрелка pH-метра отклоняется в область меньших значении pH. Титруют раствором гидроксида натрия до возвращения стрелки к значению pH 7,0, добавляют еще 1—2 г маннита и, если стрелка pH-метра отклонится, дотитровывают до pH 7,0. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

11.2.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида бора X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C(V_1 - V_2)V_4}{V_3 m} \cdot 100, \qquad (29)$$

где C — массовая концентрация раствора гидроксида натрия по оксиду бора, г/см^3;

V_1 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование, см^3;

V_2 — объем раствора гидроксида натрия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см^3;

V_4 — общий объем раствора испытуемой пробы, см^3;

V_3 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески эмали, г.

12 Методы определения содержания фтора

12.1 Фотометрический метод

Метод основан на разрушении окрашенного комплексного соединения ализаринового красного с цирконием фторид-ионами и ослаблении окраски раствора. Диапазон определяемых массовых долей фтора — 0,5 % — 6 %.

12.1.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 1 моль/дм^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428.

Ализариновый красный С, раствор концентрации 1,2 г/дм^3.

Цирконил азотнокислый 2-водный [8], растворы А и Б.

Раствор А: 1,2000 г азотнокислого цирконила растворяют при нагревании в 200 см^3 воды. По мере растворения приливают 30 см^3 серной кислоты и 60 см^3 соляной кислоты. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят до метки водой и перемешивают; фильтруют через плотный фильтр.

Раствор Б: раствор А разбавляют водой 1 : 1 (готовят перед применением).

Цирконий (IV) хлорокись 8-водная [9], раствор: 0,3540 г хлорокиси циркония растворяют в 600—800 см^3 воды. Медленно, при перемешивании добавляют 30 см^3 серной кислоты и 100 см^3 соляной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до 1 дм^3, перемешивают. Полученный раствор готов к употреблению через 1 ч; хранится в склянке из темного стекла.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463. Стандартный раствор А с массовой концентрацией фтора 0,1 мг/см^3: 0,2210 г фтористого натрия растворяют в 100 см^3 воды и доводят водой до 1 дм^3. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Раствор Б с массовой концентрацией фтора 0,02 мг/см^3: 50 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

12.1.2 Проведение анализа

Навеску эмали 1 г при массовой доле фтора до 2 % или 0,5 г при массовой доле от 2 % до 6 % тщательно перемешивают в платиновом тигле с мелкорастертым углекислым калием-натрием с добавлением диоксида кремния из расчета 5 г углекислой соли и 0,2 г диоксида кремния на 1 г навески эмали и сплавляют при температуре 900 °С — 1000 °С 25—30 мин; плав выщелачивают горячей водой в стакане вместимостью 250—300 см^3, нагревают до полного распадения комочков плава и переносят вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой, фильтруют.

Примечание — Полученный раствор может быть использован для определения оксида бора по 11.2.2.

Аликвотную часть 50 см^3 помещают в колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют порциями углекислый аммоний до получения pH 9 (по универсальной индикаторной бумаге). Колбу помещают в кипящую водяную баню на 30 мин, чтобы аммиак выделился в виде гидроксида. Раствор охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают, фильтруют.

Аликвотную часть (в соответствии с таблицей 4) помещают в колбу вместимостью 100 см^3.

Таблица 4

Массовая доля фтора, %	Масса навески эмали, г	Схема разбавления	Объем аликвотной части, см^3	Масса фтора в аликвотной части раствора, мг
0,5—2	1,0	$\frac{1,0 \cdot 50}{250 \cdot 250}$	10	0,05—0,20
2—4	0,5	$\frac{0,5 \cdot 50}{250 \cdot 250}$	10	0,10—0,20
4—6	0,5	$\frac{0,5 \cdot 50}{250 \cdot 250}$	5	0,10—0,15

Приливают 5 см^3 раствора ализаринового красного С (малиновая окраска), нейтрализуют раствором серной кислоты 1 моль/дм^3 до перехода окраски раствора в желтый цвет, приливают еще 5 см^3 серной кислоты и 5 см^3 раствора хлорокиси циркония или 5 см^3 раствора Б азотнокислого цирконила. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 2 ч измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 520—540 нм) в кювете толщиной слоя 10—20 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа. Массу фтора находят по градуировочному графику.

12.1.3 Построение градуировочного графика

В колбу вместимостью 100 см^3 помещают 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0 см^3 стандартного раствора фтора (раствор Б), что соответствует 0,02; 0,06; 0,10; 0,14; 0,20; 0,24 мг фтора; еще одну колбу используют для контрольного опыта. Во все колбы вносят по 5 см^3 раствора ализаринового красного С, нейтрализуют раствором серной кислоты концентрации 1 моль/дм^3 до изменения окраски раствора в желтый цвет, добавляют 5 см^3 этой же кислоты в избыток. Приливают 5 см^3 раствора хлорокиси циркония или 5 см^3 раствора азотнокислого цирконила. Каждый из растворов переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Через 2 ч измеряют оптическую плотность растворов по 12.1.2. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта для градуировочного графика, в котором содержатся все реактивы кроме стандартного раствора фтора. По найденным значениям оптической плотности растворов строят градуировочный график.

12.1.4 Обработка результатов

Массовую долю фтора X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_2}{m V_1} \cdot 100, \qquad (30)$$

где m_1 — масса фтора, найденная по градуировочному графику, г;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески эмали, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

12.2 Потенциометрический метод

Метод основан на измерении потенциала фторидного ионселективного электрода, устанавливаемого взамен стеклянного электрода на высокоомный pH-метр-милливольтметр или иономер. В качестве вспомогательного используют хлорсеребряный электрод. Диапазон определяемых массовых долей фтора — 0,5 % — 6 %.

12.2.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Высокоомный pH-метр-милливольтметр любой модели, предназначенный для работы с ионоселективными электродами, или иономер типа ЭВ-74.

Мешалка магнитная.

Электрод фторидный типа ЭГ-VI [10] или другого подобного типа. Новый электрод предварительно выдерживают в растворе фтористого натрия (0,001 моль/дм^3) в течение суток и тщательно промывают дистиллированной водой, а при ежедневной работе с электродом его хранят в растворе фтористого натрия (0,0001 моль/дм^3).

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, стандартные растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,01 (pF = 2) и 0,001 моль/дм^3 (pF = 3): 0,4199 г фтористого натрия, высушенного предварительно до постоянной массы при температуре 105 °С, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в воде и доводят объем раствора до метки, перемешивают; раствор имеет pF = 2 (массовая концентрация фторид-иона — 0,19 г/дм^3), хранят в полиэтиленовой посуде. Разбавлением основного стандартного раствора готовят раствор концентрации 0,001 моль/дм^3 (массовая концентрация фторид-иона — 0,019 г/дм^3).

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 1 : 1.

Фенолфталеин, спиртовой 0,1%-ный раствор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор концентрации 100 г/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Натрий лимоннокислый 3-замещенный по ГОСТ 22280.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Ацетатно-цитратный буферный раствор (pH 5,0 ± 0,2): в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 помещают 58 г хлористого натрия, 100 г уксуснокислого натрия, 15 г лимоннокислого натрия, приливают 500 см^3 дистиллированной воды, растворяют соли, добавляют 15 см^3 уксусной кислоты.

12.2.2 Проведение анализа

Навеску 0,5 г эмали тщательно перемешивают в платиновом тигле с 3 г углекислого калия-натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 830 °С — 850 °С в течение 35—40 мин. Плав охлаждают, выщелачивают в 100—150 см^3 горячей воды в стакане вместимостью 250 см^3 при нагревании до полного распадения комочков плава. Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности. Фильтр с осадком отбрасывают. Аликвотную часть фильтрата 2 см^3 помещают в стакан вместимостью 100 см^3, нейтрализуют раствором соляной кислоты (1 : 1) в присутствии фенолфталеина, приливают 10 см^3 раствора трилона Б, 20 см^3 ацетатно-цитратного буферного раствора и доливают дистиллированной водой до объема 50 см^3 (конечный объем разведения). Стакан с раствором устанавливают на титровальный столик магнитной мешалки, в раствор погружают магнит, тщательно промытые дистиллированной водой фторидный и вспомогательный электроды. Перемешивают раствор магнитной мешалкой в течение нескольких минут и отсчитывают установившееся значение равновесного потенциала в милливольтах.

12.2.3 Построение градуировочного графика

В платиновый тигель помещают 3 г углекислого калия-натрия и сплавляют в муфельной печи при температуре 830 °С — 850 °С в течение 30—40 мин. Плав после охлаждения выщелачивают в 100—150 см^3 горячей воды в стакане вместимостью 250 см^3 при нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки, фильтруют через фильтр

средней плотности. В мерные колбы вместимостью 50 см^3 приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 см^3 стандартного раствора фторида натрия молярной концентрации 0,001 моль/дм^3. Эти растворы имеют значения pF, соответственно равные 4,70; 4,40; 4,22; 4,10; 4,02; 3,92; 3,86; 3,80; 3,74. В каждую колбу приливают по 2 см^3 фильтрата, нейтрализуют растворы соляной кислотой (1 : 1) в присутствии фенолфталеина, приливают по 10 см^3 раствора трилона Б, 20 см^3 ацетатно-цитратного буферного раствора, доливают дистиллированной водой до метки (50 см^3 — конечный объем разведения) и переводят в стакан вместимостью 100 см^3. Стакан с раствором устанавливают на титровальный столик магнитной мешалки и далее поступают, как указано в 12.2.2.

По результатам измерений строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс значения pF градуировочных растворов, а по оси ординат значения потенциалов в милливольтах E (мВ).

12.2.4 Обработка результатов

По градуировочному графику находят значение pF, из которого, пользуясь соотношением lg C = – pF, рассчитывают молярную концентрацию фторида натрия в растворе анализируемой пробы C, моль/дм^3.

Массовую долю фтора X, %, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{C0{,}019V_1V_3}{V_2m} \cdot 100, \qquad (31)$$

где C — концентрация фторида натрия, моль/дм^3;

0,019 — коэффициент перехода от молярной концентрации раствора фторида натрия к массовой концентрации фторид-иона, г/дм^3;

V_1 — конечный объем разведения аликвотной части пробы, см^3;

V_3 — общий объем раствора анализируемой пробы, см^3;

V_2 — объем аликвотной части пробы, см^3;

m — навеска эмали г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

13 Гравиметрический метод определения содержания оксидов натрия и калия

Метод основан на выделении калия и натрия в виде сернокислых солей, их прокаливании и взвешивании. Мешающее влияние алюминия, титана, железа устраняют обработкой насыщенным водно-спиртовым раствором углекислого аммония. Применяют для эмалей при массовой доле суммы оксидов кобальта и никеля не более 1 %. Диапазон определяемых массовых долей суммы оксидов натрия и калия — 5 % — 30 %.

13.1 Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 2.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770. Насыщенный раствор углекислого аммония (реактив Шаффгота): к смеси, состоящей из 18 см^3 аммиака, 75 см^3 воды и 95 см^3 спирта, прибавляют небольшими порциями свежерастертый углекислый аммоний, каждый раз энергично взбалтывая и добавляя каждую новую порцию углекислого аммония после полного растворения предыдущей; готовность реактива определяют по наличию на дне колбы небольшого остатка твердой соли. Реактив хранят в склянке с притертой пробкой.

13.2 Проведение анализа

Навеску эмали 0,5 г в платиновой чашке смачивают водой, приливают 10 см^3 фтористо-водородной кислоты и 5—7 см^3 серной кислоты (1 : 2), содержимое чашки нагревают, выпаривают досуха и осторожно прокаливают в муфеле при температуре 700 °С — 800 °С до полного удаления паров серной кислоты.

Остаток при нагревании обрабатывают 15 см^3 воды и 3 см^3 аммиака, растирая осадок стеклянной палочкой. Содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 150—200 см^3. Стакан ставят в сосуд

с холодной водой и, не отфильтровывая осадок, приливают 50 см^3 насыщенного раствора углекислого аммония, энергично перемешивая стеклянной палочкой.

Стакан накрывают часовым стеклом и выдерживают в сосуде с холодной водой 30—40 мин, периодически перемешивая содержимое стакана стеклянной палочкой. Затем раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой, перемешивают, переливают в стакан, в котором проводилось осаждение. Дают осадку отстояться и фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу. Первую порцию фильтрата отбрасывают, отбирают в платиновую чашку аликвотную часть 50 см^3 и постепенно выпаривают досуха.

Остаток осторожно нагревают в муфеле до удаления аммонийных солей, прокаливают при температуре 700 °С — 800 °С, охлаждают и взвешивают.

Прокаленный осадок растворяют в горячей воде, раствор фильтруют, чашку и фильтр промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтр помещают в ту же чашку, нагревают, прокаливают и взвешивают.

13.3 Обработка результатов

Массовую долю суммы оксидов щелочных металлов X, %, условно пересчитанную на оксид натрия, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2)0{,}4364 \cdot 100V_2}{mV_1}, \qquad (32)$$

где m — масса платиновой чашки с осадком сульфатов, г;

m_2 — масса платиновой чашки после удаления сульфатов щелочных металлов, г;

0,4364 — коэффициент пересчета сульфата натрия на оксид натрия;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески эмали, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, взятой для анализа, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

14 Титриметрический метод определения содержания оксида марганца (II)

Метод основан на окислении ионов марганца (II) надсернокислым аммонием до марганцевой кислоты в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра и титровании ионов MnO_4 раствором мышьяковистокислого натрия. Диапазон определяемых массовых долей оксида марганца (II) — 0,5 % — 4 %.

14.1 Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 5 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478, раствор 150 г/дм^3.

Натрий мышьяковистокислый, раствор 0,7 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандартный раствор с концентрацией марганца 0,2 мг/дм^3: 0,5754 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 30 см^3, смачивают 10—20 см^3 воды, приливают 10 см^3 соляной кислоты, осторожно выпаривают до образования солей, смачивают 10 см^3 соляной кислоты, приливают 10 см^3 серной кислоты и выпаривают до полного удаления серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, растворяют соли в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения массовой концентрации раствора мышьяковистокислого натрия по марганцу 25 см^3 стандартного раствора марганца помещают в колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют горячей водой до объема 100 см^3, приливают 10 см^3 серной кислоты (1 : 4), 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 10 см^3 раствора азотнокислого серебра и 20 см^3 надсернокислого аммония. Полученный раствор доводят до кипения и кипятят 1 мин, охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором мышьяковистокислого натрия до исчезновения малиновой окраски.

Массовую концентрацию раствора мышьяковистокислого натрия по марганцу C, г/см^3, вычисляют по формуле

$$C = \frac{V0{,}0002}{V_1}, \quad (33)$$

где V — объем стандартного раствора марганцовокислого калия, взятый для титрования, см^3;
0,0002 — масса марганца, соответствующая 1 см^3 стандартного раствора марганцовокислого калия, г;
V_1 — объем раствора мышьяковистокислого калия, израсходованный на титрование, см^3.

14.2 Проведение анализа

Навеску эмали 0,1 г помещают в платиновую чашку, обрабатывают смесью 10—20 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 3—6 см^3 фтористо-водородной кислоты, выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с пиросернокислым калием, плав обрабатывают горячей водой с добавлением 10 см^3 серной кислоты (1 : 4) и нагревают до полного растворения солей.

Полученный раствор переносят в колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют водой до 100 см^3, приливают 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 10 см^3 раствора азотнокислого серебра, 20 см^3 надсернокислого аммония, нагревают, доводят до кипения и кипятят 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют мышьяковистокислым натрием до исчезновения малиновой окраски раствора.

Определение оксида марганца можно вести из раствора, полученного по 10.1.2. Аликвотную часть 50 см^3 этого раствора переносят в колбу вместимостью 250 см^3, приливают 10 см^3 серной кислоты (1 : 4), разбавляют водой до объема 100 см^3, приливают 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 10 см^3 раствора азотнокислого серебра, 20 см^3 надсернокислого аммония, нагревают, доводят до кипения и кипятят 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют мышьяковистокислым натрием до исчезновения малиновой окраски раствора.

14.3 Обработка результатов

Вычисляют массовую долю оксида марганца (II) X, %, по формуле

$$X = \frac{C(V_1 - V_2)1{,}2912 \cdot 100}{m}, \quad (34)$$

где C — массовая концентрация раствора мышьяковистокислого натрия по марганцу, г/см^3;
V_1 — объем раствора мышьяковистокислого натрия, израсходованный на титрование пробы, см^3;
V_2 — объем раствора мышьяковистокислого натрия в контрольном опыте, см^3;
1,2912 — коэффициент пересчета на оксид марганца (II);
m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

15 Фотометрический метод определения содержания оксида кобальта (II)

Метод основан на образовании окрашенного в красный цвет внутрикомплексного соединения кобальта с нитрозо-Р-солью и измерении оптической плотности полученных растворов. Диапазон определяемых массовых долей оксида кобальта (II) в эмали — 0,001 % — 2,5 %.

15.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Фотоколориметр или спектрофотометр.
Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.
Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная (1 : 4).
Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.
Кислота азотная по ГОСТ 4461.
Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1 : 1.
Аммиак по ГОСТ 3760.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199, раствор 500 г/дм^3.

Фенолфталеин, спиртовой 0,1%-ный раствор.

Нитрозо-Р-соль (динатриевая соль 1 нитрозо-2-нафтол-3,6 дисульфокислоты) [11], раствор массовой концентрации 1 г/дм^3.

Кобальт металлический. Стандартный раствор А с массовой концентрацией кобальта 0,1 г/дм^3 готовят растворением навески 0,1000 г металлического кобальта в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1). Затем раствор выпаривают досуха и трижды выпаривают с 10—15 см^3 соляной кислоты. Сухой остаток растворяют в 20 см^3 соляной кислоты (1 : 1), разбавляют водой, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой, перемешивают.

Раствор Б, свежеприготовленный, с массовой концентрацией кобальта 0,01 мг/см^3. 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

15.2 Проведение анализа

Навеску эмали берут в зависимости от содержания оксида кобальта согласно таблице 5.

Таблица 5

Массовая доля оксида кобальта, %	Масса навески, г	Разбавление	Аликвотная часть, см^3
От 0,001 до 0,01	1	100	20
От 0,01 до 0,04	1	100	10
От 0,04 до 0,10	0,5	100	5
От 0,1 до 0,2	0,1	100	10
От 0,2 до 0,5	0,1	100	10
От 0,5 до 2,5	0,1	200	5

Пробу помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 20 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 5—7 см^3 фтористо-водородной кислоты. Выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 5 г пиросернокислого калия, полученный плав выщелачивают в 20 см^3 серной кислоты (1 : 4) при умеренном нагревании, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50—200 см^3 (в зависимости от содержания кобальта), разбавляют водой до метки и перемешивают.

В соответствии с таблицей 5 аликвотную часть этого раствора или раствора, полученного по 10.1.2, помещают в колбу вместимостью 100 см^3, нейтрализуют аммиаком в присутствии фенолфталеина до слабощелочной реакции. Избыток аммиака устраняют прибавлением из бюретки по каплям соляной кислоты (1 : 1). К раствору приливают 5 см^3 уксуснокислого натрия, 4 см^3 раствора нитрозо-Р-соли и кипятят в течение 5 мин.

Раствор охлаждают, прибавляют 1 см^3 азотной кислоты и снова кипятят 1—2 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Одновременно проводят контрольный опыт.

Оптическую плотность раствора измеряют при λ = 415 нм для содержания оксида кобальта до 0,1 % в кювете толщиной поглощающего слоя 50 мм и при λ = 500—540 нм для содержания оксида кобальта от 0,1 % до 2,5 % в кювете толщиной поглощающего слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

Массу кобальта находят по градуировочному графику.

15.3 Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью 100 см^3 приливают последовательно 0,5; 1,0; 1,2; 1,6; 1,8; 2,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,012; 0,016; 0,018; 0,20 мг кобальта; еще одна колба берется для контрольного опыта. Растворы разбавляют до 10—20 см^3, нейтрализуют аммиаком до слабощелочной реакции в присутствии фенолфталеина. Избыток аммиака устраняют прибавлением из бюретки по каплям соляной кислоты (1 : 1). Далее поступают, как указано в 15.2 со слов: «К раствору приливают 5 см^3 уксуснокислого натрия».

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим массам кобальта строят градуировочный график.

15.4 Обработка результатов

Массовую долю оксида кобальта (II) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V_2 1{,}27 \cdot 100}{m V_1}, \qquad (35)$$

где m — масса кобальта, найденная по градуировочному графику, г;

V_2 — общий объем раствора пробы, см^3;

1,27 — коэффициент пересчета на оксид кобальта (II);

m — масса навески эмали, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

16 Гравиметрический метод определения содержания оксида никеля (II)

Метод основан на осаждении никеля диметилглиоксимом в аммиачной среде (pH 8—10). Мешающее влияние ионов железа и марганца устраняют связыванием их в виннокислые комплексы. Диапазон определяемых массовых долей оксида никеля (II) — 1% — 4 %.

16.1 Реактивы, растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1 : 4.

Кислота фтористо-водородная (плавиковая) по ГОСТ 10484.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор концентрации 500 г/дм^3.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор 50 г/дм^3.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828, щелочной раствор 10 г/дм^3: 10 г диметилглиоксима растворяют в 1 дм^3 раствора гидроксида натрия концентрации 50 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 250 г/дм^3.

16.2 Проведение анализа

Навеску эмали массой от 0,5 до 1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 20 см^3 серной кислоты (1 : 4), 10 см^3 фтористо-водородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 10 г пиросернокислого калия, полученный плав выщелачивают в 40 см^3 соляной кислоты (1 : 1) при умеренном нагревании. При наличии осадка раствор фильтруют, осадок доплавляют, плав выщелачивают и присоединяют к фильтрату.

Фильтрат помещают в стакан вместимостью 500 см^3, приливают 100 см^3 горячей воды, 25—30 см^3 раствора винной кислоты и 50 см^3 раствора диметилглиоксима. По каплям, перемешивая стеклянной палочкой, добавляют раствор аммиака до появления слабого запаха. Раствор с выпавшим осадком диметилглиоксимата никеля не ранее чем через 1 ч фильтруют на фильтр «белая лента»; промывают осадок и стакан 10—12 раз теплой водой. Осадок растворяют на фильтре в 30 см^3 горячей соляной кислоты (1 : 1). Фильтр промывают 6—8 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в стакан, и проводят повторное осаждение. Через 10—15 мин раствор с выпавшим диметилглиоксиматом никеля фильтруют на фильтр «белая лента». Осадок со стенок стакана снимают с помощью кусочков фильтра и присоединяют их к основному осадку. Стакан, в котором производилось осаждение никеля, промывают 5 раз теплой водой и 10—12 раз — осадок на фильтре.

Промытый осадок вместе с фильтром осторожно помещают в прокаленный до постоянной массы фарфоровый тигель, обугливают, не допуская воспламенения, и прокаливают при температуре 800 °С — 825 °С до постоянной массы.

Если анализируемая эмаль содержит кобальт, то перед прибавлением диметилглиоксима при осаждении и переосаждении никеля вводят 25—30 см^3 раствора надсернокислого аммония.

Одновременно проводят контрольный опыт.

16.3 Обработка результатов

Массовую долю оксида никеля (II) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\left[\left(m_1 - m_2\right) - \left(m_2 - m_4\right)\right] \cdot 100}{m}, \quad (36)$$

где m — масса тигля с осадком оксида никеля, г;

m_2 — масса тигля, г;

m_3 — масса тигля с осадком оксида никеля в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля в контрольном опыте, г;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

17 Атомно-абсорбционный и пламенно-фотометрический методы анализа эмалей

17.1 Атомно-абсорбционный метод определения оксидов кальция, магния, железа, марганца, кобальта, никеля, хрома

Метод основан на получении свободных атомов элементов и измерении поглощения ими энергии излучения. Для атомизации используют воздушно-ацетиленовое пламя или пламя закись азота-ацетилен; в качестве источников излучения — спектральные лампы с полым катодом.

Диапазоны определяемых массовых долей компонентов, %:

- оксид кальция — 1—20;
- оксид магния — 0,2—4;
- оксид железа (III) — 0,5—7;
- оксид марганца (II) — 0,1—4;
- оксид кобальта (II) — 0,1—2,5;
- оксид никеля (II) — 0,5—4;
- оксид хрома (III) — 0,1—4.

17.1.1 Аппаратура, реактивы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с необходимыми источниками излучения.

Ацетилен технический по ГОСТ 5457.

Закись азота газообразная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Железо карбонильное [2].

Магния оксид по ГОСТ 4526.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Кобальт металлический.

Никель металлический по ГОСТ 849.

Лантана оксид [12].

17.1.2 Приготовление растворов

Исходные стандартные растворы готовят в расчете на концентрацию 1 г/дм^3 определяемого элемента.

17.1.2.1 Стандартный раствор кальция

Навеску 2,4972 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105 °С — 110 °С до постоянной массы, растворяют в разбавленной (1 : 1) соляной кислоте, приливая ее по каплям до полного растворения. Раствор кипятят 3—4 мин, охлаждают, разбавляют водой в мерной колбе до 1 дм^3, перемешивают. Концентрацию раствора проверяют гравиметрическим методом.

17.1.2.2 Стандартный раствор магния

Навеску 1,6583 г оксида магния, предварительно прокаленного при температуре 700 °С — 800 °С до постоянной массы, растворяют в 40 $см^3$ разбавленной (1 : 1) соляной кислоты при нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Массовую концентрацию стандартного раствора проверяют гравиметрическим методом.

17.1.2.3 Стандартный раствор железа

Навеску 1,0000 г карбонильного железа растворяют в 50 $см^3$ соляной кислоты при слабом нагревании. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой, перемешивают.

17.1.2.4 Стандартный раствор марганца

Навеску 2,8766 г марганцовокислого калия растворяют в стакане в 200 $см^3$ воды, добавляют 40 $см^3$ соляной кислоты, нагревают до полного обесцвечивания. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой, перемешивают.

17.1.2.5 Стандартный раствор кобальта

1.0 г металлического кобальта растворяют в смеси соляной и азотной кислот (3 : 1), выпаривают досуха и трижды выпаривают с 10—15 $см^3$ соляной кислоты для удаления азотной кислоты. Сухой остаток растворяют в горячей воде, добавляют 20 $см^3$ соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$.

17.1.2.6 Стандартный раствор никеля

1.0 г металлического никеля растворяют по 17.1.2.5.

17.1.2.7 Стандартный раствор хрома

Навеску 2,8290 г двухромовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного при температуре 180 °С — 200 °С до постоянной массы, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$, перемешивают.

17.1.2.8 Раствор лантана

Готовят растворением 117 г оксида лантана в 400 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. После охлаждения разбавляют водой до 1 $дм^3$ и перемешивают. Массовая концентрация раствора — 100 г/1 $дм^3$ лантана.

17.1.3 Проведение анализа

Для определения содержания оксидов кальция, магния, железа, марганца, кобальта, никеля и хрома используют растворы, полученные по 4.1.2.

Для определения содержания оксидов магния, железа, марганца, кобальта и никеля можно использовать раствор, приготовленный по 17.2.3.

Аликвотную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу, добавляют раствор лантана (рассчитывают на 10 г/1 $дм^3$ лантана в получаемом объеме), доводят до метки раствором разбавленной (1 : 20) соляной кислоты, тщательно перемешивают.

Для определения хрома проводят его предварительное восстановление до хрома (III) перекисью водорода в солянокислой среде. В стаканы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 5—10 $см^3$ разбавленного (1 : 1) раствора соляной кислоты, 1—2 $см^3$ перекиси водорода, обмывают стенки водой и осторожно нагревают до полного разложения перекиси водорода, раствор охлаждают, переводят в мерную колбу, добавляют до метки воду, перемешивают. Подготовленные растворы вводят в пламя воздух-ацетилен атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию элементов. Для определения массовой доли оксида кальция < 3 % используют только высокотемпературное пламя закись азота-ацетилен.

Длины волн спектральных линий определяемых элементов приведены в таблице 6.

Таблица 6

Определяемый элемент	Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Cr	Ca
Длина волны, нм	285,2	279,5	248,3	240,7	232,0	357,9	422,7

Одновременно проводят контрольный опыт.

17.1.4 Построение градуировочных графиков

Из исходных стандартных растворов по 17.1.2 разбавлением готовят стандартные растворы с концентрациями определяемых элементов 100 и 10 $мкг/см^3$. В мерные колбы вместимостью

100 см^3 отбирают аликвотные части разбавленных стандартных растворов, соответствующие концентрациям от 0,1 до 10 мкг/см^3, добавляют 5 см^3 раствора контрольного опыта по 17.1.3, 10 см^3 раствора лантана и доводят до метки разбавлением (1 : 20) раствором соляной кислоты. Готовят не менее пяти стандартных растворов для построения градуировочных графиков; проводят контрольный опыт.

Примечание — Диапазоны массовых концентраций элементов для построения градуировочных графиков могут изменяться в зависимости от определяемых элементов и используемых типов приборов согласно 3.10.

Полученные стандартные растворы вводят в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию определяемых элементов в соответствии с 17.1.3.

По измеренным значениям абсорбции, за вычетом значений контрольного опыта, и соответствующим концентрациям определяемых элементов строят градуировочные графики.

17.1.5 Обработка результатов

Массовую долю оксидов определяемых элементов X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c_x V_1 V_3 K 10^{-4}}{m V_2}, \qquad (37)$$

где C_x — концентрация определяемого элемента, найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

V_1 — объем раствора анализируемой эмали, см^3;

V_3 — объем раствора для измерения абсорбции, см^3;

K — коэффициент пересчета на оксид определяемого элемента;

m — масса навески эмали, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

17.2 Пламенно-фотометрический метод определения содержания оксидов натрия и калия

Метод основан на возбуждении атомов натрия и калия в пламени ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух и измерении интенсивности излучения свободных атомов натрия и калия. Диапазоны определяемых массовых долей оксида натрия — 2 % — 30 %, оксида калия — 0,1 % — 4 %.

17.2.1 Аппаратура, реактивы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, работающий в эмиссии, или пламенный фотометр.

Ацетилен технический по ГОСТ 5457 или пропан-бутан.

Чашки стеклоуглеродные.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота фтористо-водородная по ГОСТ 10484.

Натрия хлорид по ГОСТ 4233.

Калия хлорид по ГОСТ 4234.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929.

Цезия хлорид [13].

17.2.2 Приготовление растворов

17.2.2.1 Стандартный раствор с концентрацией 1 г/дм^3 натрия: навеску 2,5435 г высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С — 110 °С хлорида натрия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

17.2.2.2 Стандартный раствор с концентрацией 1 г/дм^3 калия: навеску 1,9080 г высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С — 110 °С хлорида калия растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3.

17.2.2.3 Раствор цезия концентрации 100 г/дм^3: навеску 126,68 г хлорида цезия растворяют в 1 дм^3 воды.

17.2.3 Проведение анализа

Навеску эмали 0,1 г помещают в стеклоуглеродную чашку, смачивают водой, прибавляют 2 см^3 азотной кислоты, 15 см^3 разбавленной (1 : 4) серной кислоты и 5 см^3 фтористо-водородной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты; охлаждают, обмывают стенки чашки водой, выпаривают досуха; сухой остаток смачивают водой, обрабатывают 10 см^3 соляной кислоты, разбавленной

1 : 1, прибавляют 10—15 см^3 горячей воды, обмывая стенки чашки, 10—15 капель пероксида водорода и выдерживают в теплом месте до прекращения реакции. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой, перемешивают. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу, доводят до метки водой, перемешивают. При определении массовой доли оксида калия добавляют раствор цезия (из расчета 1 г/дм^3 цезия в конечном объеме). Растворы вводят в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра или пламенного фотометра и измеряют интенсивность излучения атомов натрия при λ = 589,0 нм и калия при λ = 766,5 нм. Концентрацию натрия и калия находят по градуировочному графику. Одновременно проводят контрольный опыт.

17.2.4 Построение градуировочных графиков

Из исходных стандартных растворов натрия и калия по 17.2.2 разбавлением водой готовят стандартные растворы определяемых элементов концентраций 100 и 10 мкг/см^3. В мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части разбавленных стандартных растворов, соответствующие концентрациям от 0,5 до 10 мкг/см^3; к стандартным растворам калия добавляют по 1 см^3 раствора цезия; добавляют к каждому раствору по 5 см^3 раствора контрольного опыта по 17.2.3, доводят водой до метки. Проводят контрольный опыт.

Полученные растворы вводят в пламя и измеряют интенсивность излучения атомов определяемых элементов по 17.2.3. По результатам измерений, за вычетом результатов контрольного опыта, и соответствующим концентрациям определяемых элементов строят градуировочные графики.

17.2.5 Обработка результатов

Массовую долю оксидов натрия и калия X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c_x V_1 V_3 K 10^{-4}}{V_2 m}, \qquad (38)$$

где C_x — концентрация определяемого элемента, найденная по градуировочному графику, мкг/см^3;

V_1 — общий объем раствора анализируемой эмали, см^3;

V_3 — объем раствора при измерении, см^3;

K — коэффициент пересчета на оксид определяемого элемента;

V_2 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески эмали, г.

Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

18 Спектральные методы анализа эмалей

18.1 Спектральный метод одновременного определения оксидов кальция, магния, алюминия, железа, натрия, калия, марганца, никеля, кобальта

Метод основан на сжигании эмали с буферной смесью в дуге переменного тока из кратера угольного электрода, возбуждении и регистрации спектра определяемых элементов. Диапазоны определяемых массовых долей компонентов эмалей соответствуют разделам 5—7, 9, 13—17.

18.1.1 Аппаратура, реактивы, материалы

Спектрограф с обратной линейной дисперсией не менее 0,7 нм/мм в области спектра 260— 420 нм или прибор с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Микрофотометр.

Фотопластинки спектральные типа I.

Литий углекислый, ос. ч.

Барий углекислый по ГОСТ 4158.

Ванадия оксид (V).

Графитовый порошок, ос. ч.

Угли спектральные марки С-2 или ос. ч.

Калий углекислый по ГОСТ 4221 безводный.

Натрий углекислый по ГОСТ 83 безводный.

Кобальта (III) оксид по ГОСТ 4467.

Никеля (III) оксид по ГОСТ 4331.

Магния оксид по ГОСТ 4526.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.
Алюминия оксид безводный.
Железа оксид (III).
Титана диоксид.
Стандартные образцы.

Допускается использование синтетических стандартных образцов (ССО), приготовленных путем смешивания расчетных количеств указанных выше соединений, содержащих определяемые элементы. Перед приготовлением ССО исходные вещества просушивают при температуре 120 °С — 150 °С до постоянной массы и перетирают в агатовых или яшмовых ступках. Приготовленные ССО хранят в эксикаторе.

18.1.2 Подготовка стандартных образцов (СО) и проб к анализу

Готовят буферную смесь (БС) на основе графитового порошка с массовой долей лития 5 % (в виде лития углекислого), бария 0,5 % (в виде бария углекислого), оксида ванадия 0,5 %. В агатовой или яшмовой ступке тщательно смешивают стандартные образцы и пробы с БС в соотношении 1 : 50, а при высоких концентрациях оксида натрия (более 20 %) в соотношении 1 : 100. С помощью стеклянной ложки и стеклянной воронки насыпают около 50 мг пробы и СО в кратеры угольных электродов рюмочной формы глубиной 5 мм (толщина стенки — 1 мм, толщина дна — 2 мм). Вместо ножки в угольном электроде может быть просверлено отверстие диаметром 3,5 мм. Допускается применение угольных электродов другой формы, обеспечивающей необходимую помощь при сжигании.

18.1.3 Проведение анализа

В штативе устанавливают верхний угольный электрод, заточенный на полусферу или на конус с площадкой диаметром 3 мм, и нижний электрод с пробой на расстоянии 2 мм друг от друга. Сжигают пробы в дуге переменного тока, силы тока — 11 А, время сжигания — 5 с. Спектры фотографируют при ширине щели спектрографа 0,010 мм; щель освещают стандартной трехлинзовой системой, область спектра — 260—420 мм. Фотопластинки обрабатывают согласно их паспорту.

На микрофотометре измеряют плотности почернений следующих аналитических пар линий, нм:

натрий	330,2		
калий	404,4		
магний	279,6	барий	307,2
	278,0		
алюминий	266,0		
	256,8		
кальций	317,9		
кобальт	340,5		
никель	341,4	ванадий	307,4
железо	297,3		
марганец	293,3		

18.1.4 Обработка результатов

Для каждой пробы и стандартного образца вычисляют разности почернений AS-аналитических пар линий и усредняют их для всех (не менее 3) параллельных измерений. По значениям AS строят градуировочные графики для каждого определяемого элемента, находят его массовую долю и пересчитывают ее на оксиды элементов.

Должны соблюдаться требования к точности согласно разделу 3.

18.2 Спектральный метод одновременного определения оксидов кальция, магния, алюминия, железа, бора, марганца, никеля, кобальта

Метод основан на сжигании эмали с буферной смесью в дуговом разряде на движущемся электроде, возбуждении и регистрации спектра определяемых элементов; диапазоны определяемых массовых долей компонентов эмалей соответствуют разделам 5—7, 9, 11, 14—17.

18.2.1 Аппаратура, реактивы, материалы

Спектрограф кварцевый средней дисперсии или прибор с фотоэлектрической регистрацией спектра.

Генератор дуги переменного тока.
Приспособление с движущимся (вращающимся) диском для подачи пробы в зону горения дуги.
Клей типа Бф-2.
Угли спектральные безборные или ос. ч.
Графитовый порошок, ос. ч.
Медь марки М1 по ГОСТ 859.
Фотопластинки спектральные типа I.
Литий углекислый, ос. ч.
Барий углекислый по ГОСТ 4158.
Ванадия (V) оксид.
Микрофотометр.
Стандартные образцы.

18.2.2 Подготовка проб и СО к анализу

Пробы и СО смешивают с буферной смесью по 18.1.2. Далее на край медного диска с помощью кисточки и шаблона наносят кольцевую полоску клея шириной 10 мм. С помощью сита с ячейкой 0,1 мм напыляют пробы и СО, каждую пробу и СО — на отдельный диск; избыток стряхивают и в дальнейшем снова используют для анализа.

18.2.3 Проведение анализа

Подставной угольный электрод, заточенный на конус, устанавливают в штативе, выводят его на оптическую ось спектрографа по теневой проекции. Медный диск с пробой или СО укладывают на столик, являющийся нижним электродом. Расстояние между противоэлектродом и медным диском — 2 мм (по шаблону). Одновременно включают генератор дуги и приводят во вращение диск с пробой; сила тока дуги — 4 А, скорость вращения диска — 1 об/мин, экспозиция — 20—30 с в зависимости от применяемых фотопластинок. С одного диска получают две спектрограммы. Спектры регистрируют при ширине щели спектрографа 0,015 мм, освещение щели — трехлинзовое.

Библиография

[1]	МИ 2335—95	Рекомендации. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа
[2]	ТУ 6-09-3000—78	Железо карбонильное
[3]	ТУ 6-09-5360—87	Фенолфталеин
[4]	ТУ 6-09-5359—87	Квасцы железоаммонийные
[5]	ТУ 6-09-6978—88	Кислота аскорбиновая
[6]	ТУ 6-09-4590—86	Маннит (манитол)
[7]	ТУ 6-09-3569—81	Метиловый оранжевый (индикатор)
[8]	ТУ 6-09-1406—79	Цирконил азотнокислый 2-водный
[9]	ТУ 6-09-3677—85	Цирконий (IV) хлорокись 8-водная
[10]	ТУ 6-08-487—88	Электроды фторидные типа ЭГ-VI
[11]	ТУ 6-09-7511—89	Нитрозо-Р-соль
[12]	ТУ 45-4-164—89	Лантана оксид
[13]	ТУ 6-09-4066—86	Цезия хлорид

УДК 666.293.522:543.06:006.354

ОКС 25.220.50
87.040

Ключевые слова: эмаль силикатная грунтовая, эмаль силикатная покровная, эмаль силикатная бортовая, анализ, реактивы, аппаратура, концентрация, массовая доля, результат, градуировочный график, пламенно-фотометрический метод, гравиметрический метод, комплексонометрический метод, спектральный метод, перманганатометрический метод, титриметрический метод, потенциометрический метод

Редактор переиздания *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Г.В. Струковой*

Сдано в набор 20.07.2020. Подписано в печать 30.09.2020. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 5,12. Уч.-изд. л. 5,00.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

к ГОСТ Р 51755—2001 Эмали силикатные (фритты). Методы анализа

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Библиографические данные. Код ОКС	87.040.20	87.040

(ИУС № 12 2007 г.)

gost.e-ecolog.ru