МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 2642.3— 2014

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида кремния (IV)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Порядок разработки, принятия, применения, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Огнеупоры» (ООО «НТЦ «Огнеупоры»)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протоколом от 5 декабря 2014 г. № 46-2014)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономразвития Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 марта 2015 г. № 204-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 2642.3–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 01 января 2016 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 2642.3–97

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «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

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации 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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида кремния (IV)

Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of silicon (IV) dioxide

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, огнеупорные материалы и изделия кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, высокомагнезиальные, магнезиально-силикатные, магнезиально-шпинелидные, магнезиально-известковые, известковые и устанавливает методы количественного определения оксида кремния (IV):

- гравиметрический метод (при массовой доле оксида кремния (IV) от 2 % до 99 %);
- дифференциальный фотометрический метод (при массовой доле оксида кремния (IV) от 10 % до 70 %);
- прямой фотометрический метод (при массовой доле оксида кремния (IV) от 0,1 % до 10 %);
- ускоренный метод для кремнеземистых огнеупоров (при массовой доле оксида кремния (IV) свыше 90 %);
- гравиметрический метод для хромсодержащих огнеупоров (при массовой доле оксида кремния (IV) свыше 2 %);
- гравифотометрический метод (при массовой доле оксида кремния (IV) от 1 % до 90 %);

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.2.007.9—93 (МЭК 519-1-84) Безопасность электротермического оборудования. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 12.4.253—2013 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические условия

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2642.0— Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 2642.2— Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения относительного изменения массы при прокаливании

ГОСТ 2642.4—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения оксида алюминия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652—69 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4214—78 Реактивы. Кислота кремневая водная. Технические условия

ГОСТ 4221—76 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4332—76 Реактивы. Калий углекислый – натрий углекислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5817—77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7172—76 Реактивы. Калий пиросернокислый

ГОСТ 10484—78 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 11293—89 Желатин. Технические условия

ГОСТ 12871—93 Асбест хризотиловый – хризотил. Общие технические условия

ГОСТ 14183—78 Стекло органическое часовое. Технические условия

ГОСТ 22180—76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

ГОСТ 24104—2001[1)] Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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 ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа в соответствии с ГОСТ 2642.0

4 Требования безопасности

4.1 Требования безопасности к электрооборудованию, применяемому для испытаний, должны соответствовать ГОСТ 12.2.007.9.

4.2 Помещение для проведения испытания должно быть оборудовано вентиляцией в соответствии с ГОСТ 12.4.021.

4.3 При проведении испытания должны применяться индивидуальные средства защиты: спецодежда, перчатки.

4.4 При проведении испытания должны применяться индивидуальные средства защиты глаз по ГОСТ 12.4.253.

5 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 2 % до 99 %)

5.1 Сущность метода

Метод основан на обезвоживании кремневой кислоты в солянокислой среде и ее коагуляции с помощью желатина в кремнеземистых и алюмосиликатных материалах и в сернокислой среде – в хромсодержащих огнеупорах. Массовую долю оксида кремния (IV) определяют по разности массы прокаленного осадка до и после обработки фтористоводородной и серной кислотами.

5.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданной температуры сушки 110 °С с пределами допустимого отклонения ± 5 °С.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры нагрева

[1)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228–2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания»

1000 °С с пределами допустимого отклонения ± 50 °С.

Электроплитка.

Весы по ГОСТ 24104.

Чашки стеклоуглеродные № 2 по техническому документу

Тигли и чашки платиновые № 100 – 7, № 100 – 9 и № 118 – 3 по ГОСТ 6563.

Фильтры беззольные «красная лента» диаметром 11,0 см, «белая лента» диаметром 9 см по техническому документу.

Картон асбестовый (хризотиловый) или плитка хризотилцементная по ГОСТ 12871.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 или ГОСТ 25336.

Стекло органическое часовое по ГОСТ 14183.

Эксикатор по ГОСТ 25336, в качестве осушающего агента применяют плавленый хлористый кальций или силикагель, окрашенный солями кобальта.

Воронки по ГОСТ 25336.

Палочка стеклянная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый безводный: натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный при температуре (400 ± 20) °С.

Смесь для сплавления: натрий углекислый и тетраборнокислый натрий безводные смешивают в соотношении 4:1 или калий-натрий углекислый и натрий тетраборнокислый безводный смешивают в соотношении 4:1.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый по техническому документу.

Калий углекислый – натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 3:1, 1:3 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, водный раствор с массовой долей желатина 4 %, свежеприготовленный: 4 г желатина помещают в термостойкий стакан, доливают до 100 см^3 дистиллированной водой и растворяют при нагревании до температуры не выше 80 °С.

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

Метиловый оранжевый, водный раствор с массовой долей 0,01 % по техническому документу.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 При анализе алюмосиликатных и кремнеземистых материалов аналитическую пробу массой (0,5 – 1,0) г (*m*) помещают в платиновый тигель, если аналитическая проба содержит органические вещества или свободный углерод, аналитическую пробу прокаливают при температуре 1000 °С в окислительной среде не менее 5 мин до достижения постоянной массы. Затем аналитическую пробу смешивают с (5 – 6) г смеси для сплавления и сверху насыпают еще (0,5 – 1,0) г смеси для сплавления. Смесь сплавляют в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение (20 – 60) мин.

Для сплавления материалов с массовой долей оксида алюминия менее 30 % в качестве плавня используют, например, углекислый калий – углекислый натрий. Время сплавления в течение (5 – 10) мин.

Тигель вынимают из печи и выливают его содержимое в платиновую или стеклоуглеродную чашку. Остывший тигель помещают в термостойкий стакан вместимостью (250 – 300) см^3, приливают 60 см^3 соляной кислоты (3:1) и нагревают стакан до полного растворения сплава на стенках тигля, поворачивая тигель с помощью стеклянной палочки. Тигель обмывают над стаканом малыми порциями дистиллированной воды и обтирают влажным кусочком беззольного фильтра, который помещают в стакан. В стакан опускают остывший сплав, закрывают стакан стеклом органическим часовым и помещают его на электроплитку при слабом нагреве. После растворения расплава органическое часовое стекло убирают, а содержимое стакана выпаривают досуха.

Стакан охлаждают, прибавляют 20 см^3 соляной кислоты, нагревают на электроплитке при слабом нагреве в течение (5 – 7) мин для размягчения солей, вводят 3 см^3 раствора желатина, энергично перемешивают содержимое стакана в течение 3 мин и оставляют при комнатной температуре не менее чем на 15 мин.

Доливают в стакан 60 см^3 теплой (40 – 60) °С дистиллированной воды, перемешивают до полного растворения солей и фильтруют раствор через фильтр средней плотности «белая лента» диаметром 11 см, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью (250 – 500) см^3. Осадок на фильтре и стакан промывают три раза теплым раствором соляной кислоты (5:95) и три-четыре раза теплой дистиллированной водой, после чего обтирают палочку и стакан влажным кусочком беззольного филь-

тра, осадок переносят на фильтр. Продолжают промывать осадок на фильтре теплой дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-ион (к двум-трем кубическим сантиметрам фильтрата добавляют (2 – 3) капли раствора азотнокислого серебра).

Фильтр обрабатывают 6 каплями серной кислоты (1:1), помещают в платиновый тигель, сушат в сушильном шкафу при температуре 110 °С, медленно озоляют на электроплитке или в муфельной печи и прокаливают при температуре 1000 °С в течение 1 ч, тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с прокаленным осадком (m_1) оксида кремния (IV) до обработки кислотами. Прокаливание в течение 10 мин повторяют до достижения постоянной массы.

Остаток в тигле смачивают дистиллированной воды (2 – 3) см^3, вводят 2 – 3 капли концентрированной серной кислоты и 10 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при температуре 1000 °С в течение (15 – 20) мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с остатком (m_2) после обработки кислотами и прокаливания. Прокаливание в течение 10 мин повторяют до достижения постоянной массы.

Остаток в тигле сплавляют с (1 – 2) г смеси для сплавления, выщелачивают в разбавленной (1:3) соляной кислоте, полученный раствор соединяют с основным фильтратом. Фильтрат в мерной колбе вместимостью (250 – 500) см^3 разбавляют до метки дистиллированной водой, перемешивают (раствор 1) и используют для определения оксида алюминия, железа, титана, кальция и магния.

5.3.2 При анализе хромсодержащих огнеупоров аналитическую пробу массой (m) 0,5 г помещают в платиновый тигель № 100-9, смешивают с (5 – 7) г пиросернокислого калия (натрия) и осторожно сплавляют в муфельной печи в течение 30 мин, постепенно повышая температуру до 900 °С.

Остывший сплав переносят горячей дистиллированной водой в стакан вместимостью (300 – 400) см^3, охлаждают, осторожно приливают 10 см^3 серной кислоты и выпаривают содержимое стакана, умеренно нагревая до появления паров серного ангидрида. Через (1 – 2) мин с момента выделения густых белых паров стакан снимают с электроплитки и охлаждают до комнатной температуры на листе картона асбестового (хризотилового) или на плитке хризотилцементной. Затем осторожно приливают по стенкам при помешивании 100 см^3 дистиллированной воды и снова нагревают стакан до растворения солей.

Осадок кремневой кислоты отфильтровывают на фильтре «белая лента» диаметром 9 см, отмывают горячей дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции в промывных водах по метиловому оранжевому, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см^3.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при температуре 1000 °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с прокаленным осадком (m_1) оксида кремния (IV) до обработки кислотами. Прокаливание в течение 10 мин повторяют до достижения постоянной массы.

Прокаленный осадок смачивают дистиллированной водой, прибавляют 3 – 5 капель серной кислоты, (5 – 7) см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при температуре 1000 °С в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с остатком (m_2) после обработки кислотами и прокаливания. Прокаливание и взвешивание повторяют до постоянной массы.

Остаток в тигле сплавляют с (1 – 2) г пиросернокислого калия (натрия), растворяют в дистиллированной воде и присоединяют раствор к основному фильтрату после отделения кремниевой кислоты (раствор 2).

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{m_1 - m_2}{m} 100, \quad (1)$$

где m_1 - масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния (IV) до обработки кислотами, г;

m_2 - масса тигля с остатком после обработки кислотами и прокаливания, г;

m - масса аналитической пробы, г.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

6 Дифференциальный фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 10 % до 70 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на разложении аналитической пробы щелочным плавлением, переведении кремневой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и измерении оптической плотности растворов дифференциальным методом в области светопропускания (600 – 750) нм.

6.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры 1000 °С с пределом допускаемого отклонения ± 50 °С.

Спектрофотометр или калориметр фотоэлектрический лабораторный.

Весы по ГОСТ 24104.

Тигли и чашки платиновые № 100 – 7, № 100 – 9 и №118 – 3 по ГОСТ 6563.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Пипетки или дозаторы по техническим документам.

Фильтр «синяя лента» по техническому документу.

Сосуд полиэтиленовый по техническому документу.

Щипцы по техническому документу.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый безводный: натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный при температуре (400 ± 20) °С.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Смесь для сплавления: натрий углекислый, натрий тетраборнокислый безводный и калий углекислый смешивают в соотношении 1:1:1 или натрий углекислый и натрий тетраборнокислый безводный в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрации эквивалента 0,125 моль/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1:1.

Кислота аскорбиновая по техническому документу.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Кислота лимонная моногидрат по ГОСТ 3652.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х.ч., раствор с массовой долей 5 %: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в (500 – 600) см^3 дистиллированной воды при нагревании не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», прибавляют 100 см^3 уксусной кислоты (1:1) и доводят дистиллированной водой до 1000 см^3. Если после прибавления уксусной кислоты раствор мутнеет, его еще раз фильтруют. Раствор хранят в сосуде из темного стекла. Срок хранения раствора – не более 7 суток.

Смесь восстановительная: 5 г лимонной или 15 г винной кислоты и 1 г аскорбиновой кислоты растворяют при комнатной температуре в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения раствора 4 – 5 суток.

Кислота кремневая водная по ГОСТ 4214, ч.д.а.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.

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

Стандартные растворы оксида кремния (IV)

Стандартный раствор А: 0,25 г кремневой кислоты, предварительно прокаленной в течение 1 ч при температуре 1000 °С, сплавляют в платиновом тигле с 5 г смеси для сплавления. Сплав растворяют в полиэтиленовом сосуде в 300 см^3 дистиллированной воды с добавлением 20 г гидроксида натрия. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с крышкой (раствор А).

Массовая концентрация приготовленного стандартного раствора оксида кремния (IV) (ρ_{SiO2}) составляет 0,0005 г/см^3.

Срок хранения раствора – не более 3 мес.

Градуировочный стандартный раствор Б: отбирают пипеткой 25 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 15 см^3 соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация приготовленного градуировочного стандартного раствора Б оксида кремния (IV) (ρ_{SiO_2}) составляет 0,00005 г/см^3.

Срок хранения раствора – не более 8 часов.

Для приготовления стандартного раствора оксида кремния (IV) допускается использовать стандартный образец алюмосиликатного огнеупора.

Массу аналитической пробы стандартного образца алюмосиликатного огнеупора *m*, г, для приготовления 1 дм^3 стандартного раствора оксида кремния с массовой концентрацией 0,00005 г/см^3 вычисляют по формуле:

$$m = \frac{0{,}00005 \cdot 1000}{w_{SiO_2}} 100, \qquad (2)$$

где w_{SiO_2} - аттестованное значение массовой доли оксида кремния (IV) в стандартном образце, %;

1000 – переводной коэффициент.

Стандартные растворы оксида кремния (IV), приготовленные из стандартных образцов алюмосиликатных огнеупоров, используют свежеприготовленными.

Аналитическую пробу стандартного образца массой (*m)*, рассчитанной по формуле (2), помещают в платиновый тигель, смешивают с (3 – 4) г смеси для сплавления и сплавляют в течение (5 – 10) мин в муфельной печи при температуре 1000 °С до получения однородного прозрачного расплава. Расплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля, вращая тигель с помощью щипцов.

В стакан наливают 200 см^3 раствора соляной кислоты (1:3) и 40 см^3 раствора трилона Б, нагревают до кипения и опускают в него охлажденный тигель со сплавом. Стакан нагревают без кипячения, поворачивая тигель до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор охлаждают и сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде. Массовая концентрация приготовленного стандартного раствора оксида кремния (IV) (ρ_{SiO_2}) составляет 0,00005 г/см^3.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Аналитическую пробу массой 0,1 г при массовой доле оксида кремния (IV) от 40 % до 70 % или 0,2 г при массовой доле оксида кремния (IV) от 10 % до 40 % сплавляют в платиновом тигле с (3 – 4) г смеси для сплавления в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение (5 – 15) мин. Сплав распределяют по стенкам тиглям, вращая тигель с помощью щипцов. В стакан наливают 200 см^3 раствора соляной кислоты (1:3) и 40 см^3 раствора трилона Б, нагревают до кипения и опускают в него остывший тигель со сплавом. Стакан нагревают без кипячения, поворачивая тигель до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Для определения массовой доли оксида кремния (IV) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 см^3 (7 см^3 для аналитической пробы массой 0,2 г), приливают 50 см^3 раствора серной кислоты 0,125 моль/дм^3, 10 см^3 раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на (15 – 20) мин, затем приливают 5 см^3 восстановительной смеси, перемешивают, доливают дистиллированной водой до метки, снова перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенного в синий цвет кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красным светофильтром при длине волны в спектральной области от 600 до 750 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм.

Допускается использовать кюветы с другой толщиной слоя в зависимости от типа колориметра при выполнении условий ГОСТ 2642.0 п.7.3.

В качестве раствора сравнения используют раствор кремнемолибденового комплекса, полученный в условиях проведения анализа из стандартного раствора оксида кремния (IV) при массовой доле его в пробе от 40 % до 70 % объемом 7 см^3, или раствор кремнемолибденового комплекса, полученный из стандартного раствора А при массовой доле оксида кремния (IV) в пробе от 10 % до 40 % объемом 4 см^3.

Массу оксида кремния (IV) в граммах определяют по градуировочному графику.

6.3.2 Для построения градуировочного графика для определения оксида кремния (IV) в диапазоне массовой доли от 40 % до 70 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают следующие

аликвотные части градуировочного стандартного раствора Б оксида кремния (IV): 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 $см^3$, что соответствует 0,00040; 0,00045; 0,00050; 0,00055; 0,00060; 0,00065; 0,00070 г оксида кремния (IV). Добавляют соответственно 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0; 0 $см^3$ дистиллированной воды.

Далее определение проводят по 6.3.1, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00035 г оксида кремния (IV) (используют градуировочный стандартный раствор Б объемом 7,0 $см^3$).

По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий опытов и соответствующим массам оксида кремния (IV) строят градуировочный график.

6.3.3 Для построения градуировочного графика для определения оксида кремния (IV) в диапазоне массовой доли от 10 % до 40 % в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора Б оксида кремния (IV): 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0 $см^3$, что соответствует 0,00025; 0,00030; 0,00040; 0,00050; 0,00060; 0,00070; 0,00080 г оксида кремния (IV). Прибавляют соответственно 11,0; 10,0; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0; 0 $см^3$ дистиллированной воды.

Далее определение проводят по 6.3.1, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00020 г оксида кремния (IV) (используют стандартный раствор Б объемом 4 $см^3$).

По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий опытов и соответствующим массам оксида кремния (IV) строят градуировочный график.

6.4 При проведении градуировки, при периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики, а также при выполнении анализов выполняют проверку приемлемости аналитических сигналов фотоэлектроколориметра, полученных в условиях повторяемости.

Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{D_{i1} - D_{i2}}{\overline{D}i} 100 \le K_{ф}, \qquad (3)$$

где D_{i1} и D_{i2} – значения оптической плотности, полученные для i-го градуировочного раствора Б при двух измерениях;

$\overline{D_i}$ – среднее значение результатов двух измерений оптической плотности i-го градуировочного раствора Б;

$K_{ф}$ – норматив (допускаемое расхождение результатов измерений оптической плотности раствора), при вероятности 0,95, %;

$K_{ф}$ = 5 %.

6.4.1 Градуировочную характеристику представляют в виде линейного уравнения или графика.

6.4.1.1 Градуировочная характеристика в виде линейного уравнения

На основе полученных данных строят градуировочную характеристику по уравнению:

$$\overline{D} = A + B \cdot m, \qquad (4)$$

где $\overline{D}$ – среднее значение результатов двух измерений оптической плотности градуировочного раствора Б;

m – масса оксида кремния, г;

A и B – коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам (5) и (6):

$$A = \frac{\sum m^2_i \sum \overline{D_i} - \sum m_i \sum m_i \overline{D_i}}{n \sum m^2_i - (\sum m_i)^2} \qquad (5)$$

$$B = \frac{n \sum m_i \overline{D_i} - \sum m_i \sum \overline{D_i}}{n \sum m^2_i - (\sum m_i)^2}, \qquad (6)$$

где $\overline{D_i}$ – оптическая плотность i-го градуировочного раствора Б (средне-арифметическое значение по двум измерениям);

m_i – масса оксида кремния в i-м градуировочном растворе, г;

i – номер градуировочного раствора;

n – количество градуировочных растворов.

6.4.1.2 Градуировочная характеристика в виде графика

На основании полученных данных строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность (D_i) – масса оксида кремния (m_i), указывают масштаб графика.

6.4.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Градуировочная характеристика считается удовлетворительной, если для каждого стандартного раствора отклонение среднего значения оптической плотности от градуировочной характеристики не превышает 5 %.

6.5 Обработка результатов

6.5.1 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{mV}{V_1 m_1} 100, \quad (7)$$

где m - масса оксида кремния (IV), определенная по градуировочному графику, г;

V - объем исходного раствора взятый для фотометрирования, см^3;

V_1 - объем аликвотной части раствора взятый для фотометрирования, см^3;

m_1 - масса аналитической пробы, г.

6.5.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

7 Прямой фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 0,1 % до 10 %)

7.1 Сущность метода

Метод основан на разложении аналитической пробы щелочным плавлением, переведении кремневой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и фотометрическом измерении оптической плотности раствора в области светопропускания (600 – 750) нм.

7.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства по 6.2.

Смесь для сплавления, состоящая из углекислого натрия и безводного тетраборнокислого натрия в отношении 2:1.

Стандартные растворы оксида кремния (IV): готовят по 6.2.

Градуировочный стандартный раствор с массовой концентрацией оксида кремния (IV) 0,000025 г/см^3: отбирают пипеткой 25 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 25 см^3 соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (раствор В). Срок хранения раствора – 8 часов.

Градуировочный стандартный раствор с массовой концентрацией оксида кремния (IV) 0,00001 г/см^3: отбирают пипеткой 10 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (раствор Д). Срок хранения раствора – 8 часов.

Массу аналитической пробы стандартного образца соответствующего типа огнеупорного материала для стандартного раствора с массовой концентрацией оксида кремния (IV) 0,000025 г/см^3 вычисляют по 6.2. Масса аналитической пробы стандартного образца не менее 0,1 г.

7.3 Проведение анализа

7.3.1 Аналитическую пробу массой (m_1) 0,2 г (при массовой доле оксида кремния (IV) от 0,2 % до 5 %) или массой 0,1 г (при массовой доле оксида кремния (IV) от 5 % до 10 %) смешивают в платиновом тигле с (4 – 5) г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре

1000 °С в течение (30 – 45) мин. В стакан, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), опускают остывший тигель с расплавом, нагревают до кипения (при анализе муллитокорундовых и корундовых проб в этот же стакан приливают 20 см^3 раствора трилона Б). В глиноземистых материалах и изделиях допускается использовать аликвотную часть раствора, полученного по ГОСТ 2642.4 раздел 6. Стакан нагревают без кипячения, поворачивая тигель до растворения расплава. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 см^3, прибавляют 50 см^3 раствора серной кислоты 0,125 моль/дм^3, 10 см^3 раствора молибдата аммония и оставляют на (15 – 20) мин, затем приливают 5 см^3 раствора восстановительной смеси, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора окрашенного в синий цвет кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красном светофильтром или спектрофотометре при длине волны в области светопропускания от 600 до 750 нм в кювете с толщиной оптического слоя 20 мм при массовой доле оксида кремния (IV) от 0,1 % до 1 % и с толщиной оптического слоя 10 мм при массовой доле оксида кремния (IV) более 1 %. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все реактивы, применяемые по ходу анализа.

Массу оксида кремния (IV) (m) в граммах определяют по градуировочному графику.

7.3.2 Для построения градуировочного графика при массовой доле оксида кремния (IV) менее 1 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора Д: 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г оксида кремния (IV). В колбы приливают соответственно 9,0; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0; 0 см^3 дистиллированной воды, по 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты, по 10 см^3 раствора молибдата аммония и оставляют на (15 – 20) мин. Затем приливают по 5 см^3 раствора восстановительной смеси, перемешивают, доводят до метки дистиллированной водой и снова перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре, как указано в 7.3.1, в кювете с толщиной оптического слоя 20 мм.

7.3.3 Для построения градуировочного графика при массовой доле оксида кремния (IV) от 1 % до 10 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора В: 4,0; 7,0; 10,0; 13,0; 16,0; 20,0 см^3, что соответствует 0,00010; 0,000175; 0,000250; 0,000325; 0,000400 и 0,000500 г оксида кремния (IV). В колбы прибавляют соответственно 16,0; 13,0; 10,0; 7,0; 4,0; 0 см^3 дистиллированной воды, а далее поступают, как описано в 7.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм.

7.3.4 По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий измерений и соответствующим им массам оксида кремния (IV) в граммах строят градуировочные графики.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{m \cdot 250}{V\ m_1} 100, \qquad (8)$$

где m - масса оксида кремния (IV), определенная по градуировочному графику, г;

250 - объем исходного раствора, см^3;

V - объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 - масса аналитической пробы, г.

7.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

8 Ускоренный метод определения оксида кремния (IV) в кремнеземистых огнеупорах (при массовой доле свыше 90 %)

8.1 Сущность метода

Метод основан на разложении аналитической пробы щавелевой и фтористоводородной кислотами и гравиметрическом определении оксида кремния (IV) по разности масс аналитической пробы и остатка после удаления кремния в виде SiF_4.

8.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры нагрева в диапазоне 1000 °С – 1100 °С с пределами допускаемого отклонения ± 10 °С.

Электроплитка.

Весы по ГОСТ 24104.

Тигли платиновые № 100-7 или № 100-9 по ГОСТ 6563.

Эксикатор по ГОСТ 25336, в качестве осушающего агента применяют плавленый хлористый кальций или силикагель, окрашенный солями кобальта.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180 и насыщенный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый по техническому документу.

8.3 Проведение анализа

В платиновый тигель, прокаленный до постоянной массы, помещают аналитическую пробу массой (m_2) 0,5 г (масса тигля с аналитической пробой m), прибавляют (0,2 – 0,3) г щавелевой кислоты и 10 $см^3$ раствора фтористоводородной кислоты.

Тигель помещают на электроплитку со слабым нагревом. Выпаривают при периодическом помешивании до состояния влажных солей. В остывший тигель добавляют 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Сухой остаток смачивают 1 $см^3$ насыщенного раствора щавелевой кислоты и снова выпаривают досуха до полного удаления налета щавелевой кислоты. Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение (10 – 15) мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы. Результат взвешивания – масса тигля с прокаленным остатком (m_1). Остаток в тигле сплавляют с пиросернокислым калием (натрием), растворяют горячей дистиллированной водой с добавлением 20 $см^3$ соляной кислоты (1:3) и используют для определения оксидов железа, алюминия, кальция (раствор 3).

8.4 Обработка результатов

8.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{m - m_1}{m_2} 100 - X, \quad (9)$$

где m - масса тигля с аналитической пробой, г;

m_1 - масса тигля с прокаленным остатком, г;

m_2 - масса аналитической пробы, г;

X - относительное изменение массы при прокаливании, %, (определяют по ГОСТ 2642.2).

8.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

9 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) в хромсодержащих огнеупорах (при массовой доле свыше 2 %)

9.1 Сущность метода

Метод основан на разложении аналитической пробы смесью кислот, содержащей хлорную кислоту, которая способствует выделению оксида кремния (IV). Хром удаляют в виде хлористого хромила. Массовую долю оксида кремния определяют по разности масс прокаленного осадка оксида кремния до и после его обработки фтористоводородной и серной кислотами.

9.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры в диапазоне 1000 °С – 1100 °С с пределами допускаемого отклонения ± 10 °С.

Шкаф сушильный обеспечивающий поддержание заданной температуры сушки 110 °С с пределами допускаемого отклонения ± 5 °С.

Тигли и чашки платиновые по ГОСТ 6563.

Электроплитка.

Весы по ГОСТ 24104.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 1771 или ГОСТ 25336.

Эксикатор по ГОСТ 25336, в качестве осушающего агента применяют плавленый хлористый кальций или силикагель, окрашенный солями кобальта.

Стекло органическое часовое по ГОСТ 14183.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная по техническому документу.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Смесь кислот 2440 $см^3$ хлорной кислоты и 375 $см^3$ азотной кислоты разбавляют 225 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 5:95.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий тетраборнокислый безводный: тетраборнокислый натрий 10-водный по ГОСТ 4199 предварительно обезвоживают в платиновой чашке на электроплитке, а затем в муфельной печи при постепенном повышении температуры от 600 °С до 900 °С. Полученный плавленый тетраборнокислый натрий охлаждают, растирают и хранят в банке для сыпучего материала в эксикаторе.

Смесь для сплавления: углекислый натрий смешивают с безводным тетраборнокислым натрием в соотношении 2:1.

9.3 Проведение анализа

Способ разложения аналитической пробы зависит от вида анализируемых материалов и изделий.

При анализе хромовой руды и необожженных огнеупорных материалов и изделий аналитическую пробу массой 1,0 г (m_2) помещают в стакан вместимостью 600 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и кипятят.

При анализе высокообожженных изделий аналитическую пробу массой (m_2) 1,0 г спекают в платиновом тигле с 1,2 г углекислого натрия в течение 1 ч при температуре 1000 °С. Содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 600 $см^3$ и обмывают тигель горячей дистиллированной водой.

Разложение пробы для обеих групп материалов аналогично.

В стакан приливают от 30 до 50 $см^3$ хлорной кислоты и 5 $см^3$ серной кислоты. Стакан накрывают стеклом органическим часовым и нагревают на электроплитке до образования густого белого дыма (начало разложения пробы). Немного снижают температуру, и продолжают нагревание до полного разложения аналитической пробы. К концу разложения аналитической пробы можно наблюдать выделение кристаллического ангидрида хрома, который замедляет растворение аналитической пробы. Тогда содержимое стакана охлаждают, прибавляют (2 – 3) $см^3$ дистиллированной воды и снова продолжают нагревание. При разложении аналитической пробы необходим избыток хлорной кислоты для сохранения хрома в шестивалентном состоянии. Если раствор зеленеет, следует добавить 10 $см^3$

хлорной кислоты и продолжить разложение.

После окончания разложения аналитической пробы хром в виде красного летучего соединения хлористого хромила удаляют. Не прекращая нагревания, в раствор вводят небольшими порциями хлористый натрий или соляную кислоту.

Одновременно с удалением хлористого хромила происходит восстановление хрома, что сопровождается переходом цвета из оранжевого в зеленый. Новую порцию хлористого натрия или соляной кислоты вводят только тогда, когда раствор снова окрасится в оранжевый цвет.

Ввиду высокой токсичности соединений хрома (VI) работы, связанные с удалением хлористого хромила, следует проводить только в шкафах с вытяжной вентиляцией.

После удаления хрома (уходящие пары станут бесцветными) раствор охлаждают, добавляют (100 – 150) см^3 горячей дистиллированной воды. Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности, промывают теплым раствором соляной кислоты (5:95), а затем тщательно горячей дистиллированной водой, особенно края фильтра во избежание взрыва при его озолении, который может привести к потере кремниевой кислоты. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, фильтр озоляют, осадок прокаливают при температуре 1100 °С в муфельной печи в течение (30 – 40) мин. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния (IV) до обработки кислотами (m). Прокаленный осадок увлажняют несколькими каплями дистиллированной воды, прибавляют 5 капель серной кислоты, 8 – 10 см^3 фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают на электроплитке досуха, не доводя до кипения. Остаток прокаливают 10 минут при температуре 1100 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля после обработки осадка кислотами и прокаливания (m_1). Остаток в тигле сплавляют с 1 г смеси для сплавления, растворяют в 25 см^3 соляной кислоты (1:1) и добавляют к фильтрату в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Этот раствор может быть исходным для определения других компонентов.

9.4 Обработка результатов

9.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{m - m_1}{m_2} 100, \quad (10)$$

где m - масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния (IV) до обработки кислотами, г;

m_1 - масса тигля после обработки осадка кислотами и прокаливания, г;

m_2 - масса аналитической пробы, г.

9.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

10 Гравифотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 1 % до 90 %)

10.1 Сущность метода

Метод основан на разложении аналитической пробы с безводным углекислым натрием или пиросернокислым калием или растворении в соляной кислоте в зависимости от материала аналитической пробы, обезвоживании кремневой кислоты в солянокислой среде. В осадке массовую долю оксида кремния (IV) определяют гравиметрическим методом, остаточное количество ее в фильтрате – фотометрическим методом.

10.2 Аппаратура, реактивы, реагенты и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры в диапазоне 900 °С – 1000 °С с пределами допускаемого отклонения ± 10 °С.

Электроплитка.

Весы по ГОСТ 24104.

Тигли платиновые № 100-7 и № 100-9 по ГОСТ 6563.
Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный.
Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.
Пипетки или дозаторы по техническим документам.
Фильтр «синяя лента» и «белая лента» диаметром 9 $см^3$.
Стекло органическое часовое по ГОСТ 14183.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Натрий углекислый по ГОСТ 83.
Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый по техническому документу.
Кислота соляная по ГОСТ 3118.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 1 %.
Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4 и 0,125 моль/$дм^3$.
Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, раствор с массовой долей 40 %.
Кислота аскорбиновая по нормативно-технической документации.
Кислота лимонная по ГОСТ 3652.
Кислота винная по ГОСТ 5817.
Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х.ч., раствор с массовой долей 5 %: 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500 – 600 $см^3$ воды при нагревании, не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», прибавляют 100 $см^3$ уксусной кислоты, разбавленной 1:1, и доводят до 1000 $см^3$ дистиллированной водой. Если после прибавления уксусной кислоты раствор станет мутным, еще раз фильтруют. Срок хранения – не более 7 суток в посуде из темного стекла.

Смесь восстановительная: 5,0 г лимонной кислоты или 15,0 г винной кислоты и 1,0 г аскорбиновой кислоты растворяют при комнатной температуре в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения – не более 5 суток.

Кислота кремневая водная по ГОСТ 4214, х.ч.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.
Стандартный раствор оксида кремния (IV), готовят по 6.2.
Градуировочный стандартный раствор массовой концентрации оксида кремния (IV) 0,00001 г/$см^3$, готовят по 7.2 (раствор Д).

10.3 Проведение анализа

10.3.1 Для определения основного количества оксида кремния (IV) аналитическую пробу массой 0,5 г (*m*) смешивают в платиновом тигле с (5 – 7) г безводного углекислого натрия при анализе алюмосиликатных и магнезиальных материалов или с пиросернокислым калием (натрием) при анализе высокоглиноземистых и хромсодержащих материалов, помещают в муфельную печь и сплавляют до полного разложения пробы.

При анализе магнезиальных огнеупоров аналитическую пробу массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют в 30 $см^3$ соляной кислоты (1:1) до полного разложения пробы. Раствор из стакана переносят в фарфоровую чашку. Стенки стакана вытирают палочкой с резиновым наконечником (раствор 1).

Остывший сплав с углекислым натрием переносят в фарфоровую чашку диаметром (12 – 15) см. Осторожно приливают 50 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и закрывают чашку стеклом органическим часовым.

Прогревают тигель с этой же кислотой на электрической плитке для удаления остатков сплава, приставшего к стенкам тигля. После полного разложения сплава стекло органическое часовое снимают и обмывают тигель горячей дистиллированной водой (раствор 2).

Остывший сплав аналитической пробы с пиросернокислым калием (натрием) помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют горячей дистиллированной водой с добавлением 20 $см^3$ соляной кислоты и нагревают на электроплитке при слабом нагреве до полного растворения солей. Раствор из стакана переносят в фарфоровую чашку. Стенки стакана вытирают палочкой с резиновым наконечником (раствор 3).

Чашки с растворами 1, 2, 3 выпаривают на водяной бане досуха до удаления запаха соляной кислоты. Образовавшиеся комочки осторожно растирают стеклянной палочкой. Высушенный остаток смачивают 10 $см^3$ концентрированной соляной кислотой и снова выпаривают до удаления соляной кислоты на водяной бане.

Полученный остаток выдерживают в сушильном шкафу при температуре 115 °С – 120 °С в течение 1 ч.

После охлаждения сухой остаток смачивают 20 – 25 см^3 концентрированной соляной кислотой, выдерживают 10 мин, добавляют 100 см^3 горячей дистиллированной воды.

Осадок кремневой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента» диаметром 9 см в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Частички осадка, прилипшие к чашке, переносят на фильтр с помощью увлажненного кусочка фильтра.

Осадок промывают на фильтре горячей дистиллированной водой (небольшими количествами) до исчезновения реакции на хлорид-ион с раствором азотнокислого серебра в промывных водах.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают. Фильтр озоляют и прокаливают осадок в муфельной печи при температуре 1000 °С – 1100 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с осадком (m) оксида кремния (IV) до обработки фтористоводородной кислотой. Прокаливание в течение 10 мин повторяют до достижения постоянной массы.

Для получения массы чистого оксида кремния (IV) к прокаленному осадку приливают 1 см^3 раствора серной кислоты (1:4) и 10 см^3 фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха на закрытой электроплитке, не доводя до кипения. Для полного удаления продуктов разложения серной кислоты и сульфатов тигель с остатком прокаливают при температуре 1000 °С– 1100 °С в течение 15 мин. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Результат взвешивания – масса тигля с остатком (m_1) после обработки фтористоводородной кислотой. Прокаливание в течение 10 мин повторяют до достижения постоянной массы.

Остаток в тигле сплавляют с (2 – 3) г пиросульфата калия (натрия) в муфельной печи при температуре 850 °С – 900 °С. Остывший сплав растворяют в 10 см^3 соляной кислоты (1:1) и присоединяют к основному фильтрату, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (раствор Е).

Массу выделенного оксида кремния (IV) m_{SiO_2}, г, вычисляют по формуле:

$$m_{SiO_2} = m - m_1 \qquad (11)$$

где m - масса тигля с осадком оксида кремния (IV) до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_1 - масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г.

10.3.2 Для определения фотометрическим методом оксида кремния (IV), оставшегося в растворе, 10 см^3 раствора Е помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты, 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония и оставляют на (15 – 20) мин. Затем добавляют 5 см^3 восстановительной смеси, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Через (15 – 20) мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре или спектрофотометре при длине волны в области светопропускания от 600 до 750 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы в соответствующих количествах. Количество оксида кремния (IV) (m_1) в граммах определяют по градуировочному графику.

10.3.3 Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части градуировочного раствора оксида кремния (IV): 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3. В каждую колбу приливают 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты и далее проводят анализ, как указано в 7.3.2.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям оксида кремния (IV) в граммах строят градуировочный график.

10.3.4 Проверка приемлемости при построении градуировочных графиков приведена в 6.4.

10.4 Обработка результатов

10.4.1 Массу оксида кремния (IV) оставшегося в растворе, $m_{SiO_2\,р-р}$, г, вычисляют по формуле:

$$m_{SiO_2\,р-р} = \frac{m_1 V}{V_1}, \qquad (12)$$

где m_1 - масса оксида кремния (IV), найденная по градуировочному графику, г;

V - объем раствора А, равный 250 см^3;

V_1 - аликвотная часть раствора А, см^3.

10.4.2 Массовую долю оксида кремния (IV) w_{SiO_2}, %, вычисляют по формуле:

$$w_{SiO_2} = \frac{m_{SiO_2} + m_{SiO_2 p} - p}{m} 100, \quad (13)$$

где m - масса аналитической пробы, г.

10.4.3 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доле оксида кремния (IV) приведены в разделе 11.

11 Обработка результатов определений

11.1 Проверка приемлемости

Проверяют приемлемость результатов определений массовой доли оксида кремния (IV). Результат проверки считают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\left| w_{SiO_{2_1}} - w_{SiO_{2_2}} \right| \le r, \quad (14)$$

где $w_{SiO_{2_1}}, w_{SiO_{2_2}}$ - значения массовой доли оксида кремния (IV), полученные в двух последовательных опытах, %;

r – предел повторяемости, таблица 1.

За результат определений массовой доли оксида кремния (IV) принимают среднеарифметическое значение $\overline{w_{SiO_2}}$, полученное по двум последовательным определениям, удовлетворяющих требованию приемлемости.

Если условие (14) не выполнено, проводят два дополнительных определения и проверяют приемлемость вновь полученных результатов.

Если результаты дополнительных определений не удовлетворяют требованиям приемлемости, то за результат определений принимают среднее арифметическое из четырех полученных значений при условии, что ряд последовательно полученных значений не возрастает или не убывает монотонно.

Примечание – Допускается проводить проверку приемлемости результатов в соответствии с процедурой [1].

11.2 В документе о качестве результат определения массовой доли оксида кремния (IV) приводят в сокращенном формате без указания расширенной неопределенности.

По требованию заказчика результат определения массовой доли оксида кремния (IV) может быть приведен в полном формате:

$$\left[w_{SiO_2} \pm U\left(w_{SiO_2} \right) \right], \quad (15)$$

где $U(w_{SiO_2})$ – расширенная неопределенность при коэффициенте охвата k=2.

Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение расширенной неопределенности $U(w_{SiO_2})$.

Примеры:

w_{SiO_2} = (0,103 ± 0,021) %;

w_{SiO_2} = (10,1 ± 1,3) %;

w_{SiO_2} = (80 ± 9) %.

11.3 Контроль внутрилабораторной прецизионности

Рассчитывают расхождение результатов определений массовой доли оксида кремния (IV), полученное в условиях прецизионности (варьируемые факторы: время и оператор). При этом расхождение между двумя средними результатами определений, не должно превышать нормативы контроля ($R_п$):

$$\left|\overline{w}_{SiO2_1} - \overline{w}_{SiO2_2}\right| \le R_п, \quad (16)$$

где $\overline{w}_{SiO2_1}$, $\overline{w}_{SiO2_2}$ - первое и второе значения массовой доли оксида кремния (IV),%.

При превышении норматива измерения повторяют. При повторном превышении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют.

11.4 Оперативный контроль точности

Для контроля процедуры выполнения определений (контроля погрешности результатов измерений) не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб проводится анализ образца для контроля (ГСО, СОП, аттестованная смесь). Если отклонение результата определения массовой доли оксида кремния (IV) в образце для контроля $\overline{w}_{SiO_2}$ от аттестованного (расчетного) значения $A_{со}$ не превышает норматива контроля $K_т$ (таблица 1):

$$\left|\overline{w}_{SiO_2} - A_{со}\right| \le K_т, \quad (17)$$

результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными. При невыполнении условия (17) определения повторяют. При повторном невыполнении условия (17) определения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля оксида кремния (IV)	Показатели и нормативы контроля точности			
	$U(w)$	$R_п$	r	$K_т$
От 0,1 до 0,2 включ.	0,03	0,04	0,03	0,02
Св. 0,2 до 0,5 включ.	0,05	0,06	0,05	0,03
Св. 0,5 до 1,0 включ.	0,07	0,08	0,07	0,04
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,09	0,11	0,09	0,06
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,15	0,20	0,15	0,10
Св. 5,0 до 10 включ.	0,20	0,25	0,20	0,13
Св. 10 до 20 включ.	0,3	0,4	0,3	0,2
Св. 20 до 50 включ.	0,4	0,5	0,4	0,3
Св. 50	0,6	0,7	0,6	0,4

12 Протокол испытания

12.1 Результаты испытания записывают в протокол, в котором указывают:

- обозначение настоящего стандарта;
- наименование организации, проводившей испытание;
- обозначение испытуемого огнеупора или огнеупорного сырья, марка, номер партии;
- наименование предприятия-изготовителя;
- дату проведения испытания;
- метод определения оксида кремния (IV);
- значение результата определения оксида кремния (IV);
- должность, фамилию, имя, отчество исполнителя;
- подпись исполнителя.

Примечание – Допускается проводить оформление результатов измерений в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025, либо с правилами, действующими на конкретном предприятии.

Библиография

[1] ISO 5725-6:1994/Cor.1:2001[1] Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. Техническая поправка 1 (Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values. Technical Corrigendum 1)

[1] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике»

УДК 666.76:543.06:006.354 МКС 81.080 И 29

Ключевые слова: огнеупоры, огнеупорное сырье, оксид кремния, гравиметрический метод, фотометрический метод, гравифотометрический метод, дифференциальный метод

Подписано в печать 07.04.2015. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 1189.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»

123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru