МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

**ГОСТ
2642.4—
2016**

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида алюминия

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

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. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

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

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протоколом от 29 февраля 2016 г. № 85-П)

За принятие проголосовали:

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

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 июня 2016 г. № 607-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 2642.4—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2017 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 2642.4—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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 2
4 Требования безопасности 2
5 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия без отделения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 15 до 99 %) 3
6 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 0,5 до 70 %) 7
7 Ускоренный комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 15 до 99 %) 11
8 Фотометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 0,05 до 1 %) 12
9 Обработка результатов определений 15
10 Протокол испытания 17

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида алюминия

Refractories and refractory raw materials.
Methods for determination of aluminium oxide

Дата введения — 2017—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, высокомагнезиальные, магнезиальноизвестковые, известковые, магнезиальношпинелидные, магнезиальносиликатные огнеупоры и устанавливает методы количественного определения оксида алюминия:

- комплексонометрический метод определения оксида алюминия без отделения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 15 до 99 %);
- комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 0,5 до 70 %);
- ускоренный комплексонометрический метод определения оксида алюминия в огнеупорных глинах, каолинах, глиноземистых и алюмосиликатных огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле от 15 до 99 %);
- фотометрический метод определения оксида алюминия в высокомагнезиальных и магнезиальноизвестковых материалах и изделиях (при массовой доле от 0,05 до 1 %).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.4.253—2013 (EN 166:2002) Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты глаз. Общие технические условия

ГОСТ 61—75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ OIML R 76-1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 177—88 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 199—78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1381—73 Уротропин технический. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2642.0—2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 2642.3—2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV)

ГОСТ 2642.5—2016 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида железа (III)

ГОСТ 2642.6—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида титана (IV)

ГОСТ 3117—78 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3759—75 Реактивы. Алюминий хлористый 6-водный. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3769—78 Реактивы. Аммоний сернокислый. Технические условия
ГОСТ 3773—72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147—74 Реактивы. Железа (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165—78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4221—76 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4234—77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4236—77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4478—78 Реактивы. Кислота сульфосалициловая 2-водная. 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 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия
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 11069—2001 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 14183—78 Стекло органическое часовое. Технические условия
ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия[1)]
ГОСТ 20478—75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 22867—77 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования[2)]
ГОСТ 24523.2—80 Периклаз электротехнический. Метод определения окиси алюминия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

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

Требования безопасности — по ГОСТ 2642.0 с дополнением по 4.1.

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

[1)] На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

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

5 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия без отделения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 15 до 99 %)

5.1 Сущность метода

Метод основан на разложении алюмосиликатных и глиноземистых огнеупоров сплавлением со смесью, состоящей из равных по массе частей углекислого натрия, углекислого калия, тетраборнокислого натрия, с последующим переведением алюминия в алюминат и комплексонометрическом титровании его в среде ацетатного буферного раствора при pH (4,8—5,0) с использованием раствора сернокислой меди в качестве второго титранта и индикатора 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола (ПАН).

5.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры нагрева (1000—1050) °С с пределами допустимого отклонения ± 50 °С.

Электроплитка по технической документации.

Весы по ГОСТ 24104, класс точности II или по ГОСТ OIML R 76-1.

Тигли и чашки платиновые № 100-7 по ГОСТ 6563.

Тигли серебряные № 102-8 по ГОСТ 6563.

Стекло органическое часовое по ГОСТ 14183.

Фильтр беззольный «красная лента» (складчатый) диаметром 11 см по технической документации.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:2 и 1:3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Алюминий хлористый 6-водный по ГОСТ 3759, ч.д.а. или ч.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка.

Алюминий хлористый безводный, ос.ч. по технической документации.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Цинк гранулированный по технической документации.

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

Свинец II азотнокислый по ГОСТ 4236.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199.

Безводный тетраборнокислый натрий, изготовленный из натрия тетраборнокислого 10-водного, обезвоженного при температуре (400 ± 20) °С.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч., и раствор с массовой долей 30 % (условия хранения — полиэтиленовая емкость).

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации 0,025 или 0,05 моль/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор молярной концентрации 2 моль/дм^3.

Ацетатный буферный раствор с pH (4,8—5,0): 1 дм^3 раствора уксусной кислоты молярной концентрации 2 моль/дм^3 смешивают с 1 дм^3 раствора, содержащего 540 г 3-водного уксуснокислого натрия.

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

Смесь для сплавления: углекислый натрий, безводный тетраборнокислый натрий и углекислый калий в соотношении 1:1:1 (тройная смесь).

Смесь для сплавления: углекислый натрий и безводный тетраборнокислый натрий в соотношении 2:1 (рекомендуется для разложения проб с массовой долей оксида алюминия не более 70 % наряду с тройной смесью).

Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации 0,05 моль/дм^3: 12,5 г сульфата меди растворяют в дистиллированной воде, приливают 2 см^3 серной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см^3 и перемешивают.

Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации 0,025 моль/дм^3: 6,25 г сульфата меди растворяют в дистиллированной воде, приливают 2 см^3 серной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см^3 и перемешивают.

Индикатор ксиленоловый оранжевый по технической документации: 0,2 г индикатора растирают с 20 г хлористого калия (условия хранения — емкость из темного стекла).

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

Индикаторная бумага Конго по технической документации.

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

5.2.1 Приготовление стандартных растворов

Стандартный раствор оксида алюминия: (0,625—0,660) г металлического алюминия растворяют в 150 см^3 соляной кислоты (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовую концентрацию стандартного раствора оксида алюминия $\rho_{Al_2O_3}$, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\rho_{Al_2O_3} = \frac{m1{,}8895}{1000}, \quad (1)$$

где m — масса металлического алюминия, г;

1, 8895 — коэффициент пересчета алюминия на оксид алюминия;

1000 — объем раствора, см^3.

Допускается использовать для приготовления этого стандартного раствора соли алюминия квалификации ч.д.а. или ч.

Стандартный раствор оксида алюминия с массовой концентрацией оксида алюминия примерно 0,0012 г/см^3: (5,7—6,0) г хлористого алюминия растворяют в 100 см^3 соляной кислоты (1:3) в стакане вместимостью 200 см^3. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Точную массовую концентрацию раствора оксида алюминия устанавливают гравиметрическим методом: в стакан вместимостью (250—300) см^3 отбирают 50 см^3 стандартного раствора, добавляют (20—25) см^3 дистиллированной воды, 2,0 г хлористого аммония, нагревают до кипения и осаждают гидроксид алюминия раствором аммиака, добавляя его до слабого запаха. Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть и отфильтровывают на фильтре «красная лента» диаметром 11 см (складчатый). Осадок промывают горячим раствором азотнокислого аммония до отрицательной реакции на ион хлора [реакция в 3 см^3 фильтрата с (2—3) каплями раствора азотнокислого серебра].

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре 1100 °С.

Массовую концентрацию стандартного раствора оксида алюминия $\rho_{Al_2O_3}$, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\rho_{Al_2O_3} = \frac{m}{50}, \quad (2)$$

где m — масса осадка оксида алюминия, г;

50 — объем стандартного раствора оксида алюминия, взятый для анализа, см^3.

Стандартный раствор цинка: (0,75—0,90) г цинка растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты (1:3), переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора цинка ρ_{Zn}, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\rho_{Zn} = \frac{m_1}{500}, \quad (3)$$

где m_1 — масса цинка, г;

500 — объем раствора, см^3.

5.2.2 Для установления массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия в коническую колбу вместимостью 300 см^3 переносят 10 см^3 стандартного раствора оксида алюминия, приливают (2—3) см^3 соляной кислоты, (70—100) см^3 дистиллированной воды и 25 см^3 раствора трилона Б. Содержимое колбы нагревают до кипения. Остывший до (70—80) °С раствор нейтрализуют раствором аммиака до изменения цвета индикаторной бумаги Конго, приливают (15—20) см^3 ацетатного буферного раствора, 5—7 капель раствора индикатора ПАН и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Проводят три параллельных титрования и вычисляют среднеарифметическое значение результатов.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия $\rho_{\text{ТРБ(Al)}}$, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{ТРБ(Al)}} = \frac{10\rho_{Al_2O_3}}{V - KV_1}, \quad (4)$$

где 10 — объем стандартного раствора оксида алюминия, взятый для титрования, см^3;

$\rho_{Al_2O_3}$ — массовая концентрация стандартного раствора оксида алюминия, г/см^3;

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

K — соотношение объемов раствора трилона Б и сернокислой меди;

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

5.2.2.1 Допускается массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия устанавливать по азотнокислому свинцу.

В коническую колбу вместимостью 300 см^3 помещают аналитическую пробу массой (0,2—0,3) г азотнокислого свинца, добавляют 100 см^3 дистиллированной воды, нагретой до температуры (50—60) °С, 10 см^3 ацетатного буферного раствора, 0,2 г индикаторной смеси ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из малиновой в желтую. Проводят не менее трех титрований.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия $\rho_{\text{ТРБ(Al)}}$, г/см^3, вычисляют по формуле:

$$\rho_{\text{ТРБ(Al)}} = \frac{m50{,}98}{V_2 331{,}21}, \quad (5)$$

где m — масса аналитической пробы свинца азотнокислого, г;

50,98 — молекулярная масса оксида алюминия, деленная на 2, г;

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

331,21 — молекулярная масса азотнокислого свинца, г.

5.2.2.2 Допускается массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия устанавливать по стандартному раствору цинка. Для этого в коническую колбу вместимостью 300 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 раствора цинка, разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3, нагревают до кипения, прибавляют 10 см^3 ацетатного буферного раствора, (0,15—0,20) г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из малиновой в желтую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия $\rho_{\text{ТРБ(Al)}}$, г/см^3, вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{ТРБ(Al)}} = \frac{10\rho_{Zn}50{,}98}{65{,}37V_2}, \quad (6)$$

где 10 — объем стандартного раствора цинка, взятый для титрования, см^3;

ρ_{Zn} — массовая концентрация стандартного раствора цинка, г/см^3;

50,98 — молекулярная масса оксида алюминия, деленная на 2, г;

65,37 — молекулярная масса цинка, г;

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

5.2.3 Устанавливают соотношение K объемов раствора трилона Б и сернокислой меди: 10 см^3 раствора трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 300 см^3, приливают примерно 100 см^3 дистиллированной воды, нагревают до кипения, приливают (15—20) см^3 ацетатного буферного раствора, (5—7) капель индикатора ПАН и титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Для определения соотношения между объемами растворов проводят не менее трех титрований и вычисляют среднеарифметическое значение результатов.

Соотношение K объемов раствора трилона Б и сернокислой меди вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V}{V_1}, \quad (7)$$

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

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

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Аналитическую пробу массой (0,10—0,25) г смешивают в платиновом тигле с (3—5) г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000 °С не менее 10 мин. Тигель со сплавом охлаждают и помещают в стакан вместимостью (250—300) см^3, добавляют 60 см^3 раствора соляной кислоты (1:3) и нагревают до полного растворения сплава.

Обмывают тигель небольшим количеством дистиллированной воды, охлаждают раствор до (40—50) °С, вводят раствор гидроксида натрия до красного цвета бумаги Конго и дополнительно приливают 30 см^3 раствора гидроксида натрия в избыток.

Раствор с осадком кипятят (3—5) мин., быстро охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью (200—250) см^3, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и отфильтровывают на фильтре «красная лента» (складчатом). Две первые порции фильтрата отбрасывают.

Аликвотную часть раствора 100 см^3 при массовой доле оксида алюминия не более 55 % и 50 см^3 при массовой доле оксида алюминия более 55 % переносят в коническую колбу вместимостью (250—300) см^3, нейтрализуют соляной кислотой до синего цвета бумаги Конго и добавляют (2—3) см^3 соляной кислоты в избыток. Раствор кипятят (2—3) мин. Приливают (15—50) см^3 раствора трилона Б (в зависимости от массовой доли оксида алюминия), нагревают до кипения, дают остыть до (70—80) °С, нейтрализуют раствором аммиака до изменения цвета бумаги Конго, приливают (15—20) см^3 ацетатного буферного раствора, (5—7) капель раствора индикатора ПАН и титруют избыточное количество трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

При использовании аналитической пробы массой 0,10 г и аликвотной части раствора 50 см^3, а также для анализа материалов с массовой долей оксида алюминия менее 35 % применяют раствор сернокислой меди молярной концентрации 0,025 моль/дм^3.

При определении в глинах, каолинах, полукислых, шамотных и муллитокремнеземистых огнеупорах массовой доли оксида железа (III) и оксида титана (IV) аналитическую пробу массой 0,5 г сплавляют и растворяют сплав, как указано выше. Полученный прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают (раствор 1). Для определения массовой доли оксида алюминия отбирают аликвотную часть раствора, равную 100 см^3, в стакан и проводят определение по описанной выше методике, начиная с нейтрализации гидроксидом натрия. Оставшийся раствор 1 используют для определения оксида железа (III) и оксида титана (IV).

Для подготовки раствора глин, каолинов, полукислых и шамотных изделий допускается использование серебряных тиглей и обезвоженного гидроксида натрия в качестве плавня.

В тигле плавят (4—5) г гидроксида натрия при температуре (420 ± 20) °С до прекращения выделения пузырьков (спокойная поверхность расплавленной щелочи означает полное ее обезвоживание). На остывшую поверхность щелочи в тигель помещают аналитическую пробу массой 0,5 г, присыпают (0,5—1,0) г гидроксида натрия, закрывают тигель крышкой и сплавляют при температуре (650 ± 20) °С в течение (20—30) мин.

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 400 см^3 помещают тигель, тщательно отмывают крышку горячей дистиллированной водой и выщелачивают сплав горячей дистиллированной водой. После полного растворения сплава тигель извлекают из раствора и обмывают его над стаканом (2—3) раза дистиллированной водой.

Раствор с осадком в стакане накрывают часовым стеклом, кипятят (3—5) мин., быстро охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Дальше определение проводят по описанной выше методике. Допускается для определения оксида алюминия использовать раствор 1 по ГОСТ 2642.3 (раздел 5).

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю оксида алюминия $w_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{(V - V_1K)250\rho_{ТРБ(Al)}}{mV_2}100, \quad (8)$$

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

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

K — соотношение объемов раствора трилона Б и сернокислой меди;

250 — объем исходного раствора, см^3;

$\rho_{ТРБ(Al)}$ — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, г/см^3;

m — масса аналитической пробы, г;

V_2 — объем аликвотной части раствора, израсходованный на титрование, см^3.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида алюминия приведены в разделе 9.

6 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 0,5 до 70 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на комплексонометрическом определении оксида алюминия после предварительного отделения оксида кремния (IV) в кварцитах, кремнеземистых огнеупорных материалах и изделиях, оксидов кальция и магния в высокомагнезиальных, глиноземистоизвестковых, магнезиальноизвестковых, магнезиальношпинелидных, магнезиальносиликатных, оксида хрома в магнезиальношпинелидных огнеупорах.

6.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая поддержание температуры (950—1000) °С с пределами допускаемого отклонения ± 50 °С.

Электроплитка по технической документации.

Тигли платиновые № 100-7 и № 100-10 по ГОСТ 6563.

Весы по ГОСТ 24104, класс точности II или по ГОСТ OIML R 76-1.

Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770.

Посуда лабораторная стеклянная по ГОСТ 25336.

Пипетки или дозаторы по технической документации.

Фильтр беззольный «красная лента» (складчатый) диаметром 11 см по технической документации.

Стеклянная палочка по технической документации.

Щипцы по технической документации.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная по технической документации.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

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

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Натрий пиросернокислый по технической документации.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:20.

Сульфосалициловая кислота по ГОСТ 4478, раствор с массовой долей 30 %.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, х.ч.

Гексаметилентетрамин (уротропин) по ГОСТ 1381 или по технической документации, раствор с массовой долей 35 %.

Остальные реактивы и растворы — по 5.2.

Установление массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия проводят по 5.2.2.

Установление соотношения между объемами раствора трилона Б и сернокислой меди проводят по 5.2.3.

Метиловый красный, водно-спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %: 0,1 г метилового красного растворяют в 60 $см^3$ этилового спирта и разбавляют до 100 $см^3$.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 0,5 %.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 20 %.

Железо хлорное по ГОСТ 4147, раствор молярной концентрации 0,05 или 0,025 моль/$дм^3$: 13,52 или 6,76 г хлорного железа растворяют в 1000 $см^3$ солянокислого раствора, приготовленного из расчета 1,5 $см^3$ соляной кислоты на 1 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2.1 Для установления массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия в коническую колбу вместимостью 300 $см^3$ помещают 10 $см^3$ стандартного раствора оксида алюминия, приготовленного по 5.2.1, приливают (2—3) $см^3$ соляной кислоты, примерно 100 $см^3$ дистиллированной воды, 25 $см^3$ раствора трилона Б. Раствор нагревают до кипения, дают немного остыть и нейтрализуют раствором аммиака до красного цвета индикаторной бумаги Конго, добавляют 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, 1 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты, охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски раствора. Проводят три параллельных титрования. За результат принимают среднеарифметическое значение при условии приемлемости всех трех результатов.

Массовую концентрацию раствора трилона Б по оксиду алюминия $\rho_{ТРБ(Al)}$, г/$см^3$, вычисляют по формуле:

$$\rho_{ТРБ(Al)} = \frac{10\rho_{Al_2O_3}}{V_1 - KV_2}, \quad (9)$$

где 10 — объем стандартного раствора оксида алюминия, взятый по 5.2.1, $см^3$;

$\rho_{Al_2O_3}$ — массовая концентрация стандартного раствора оксида алюминия, г/$см^3$;

V_1 — объем прилитого раствора трилона Б, $см^3$;

K — соотношение объемов раствора трилона Б и хлорного железа;

V_2 — объем раствора хлорного железа, израсходованного на титрование, $см^3$.

6.2.2 Устанавливают соотношение K объемов раствора трилона Б и хлорного железа: 10 $см^3$ раствора трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 300 $см^3$, приливают примерно 100 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, 1 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски раствора.

Проводят три параллельных титрования. За результат принимают среднеарифметическое значение при условии приемлемости всех трех результатов.

Соотношение K объемов раствора трилона Б и хлорного железа вычисляют по формуле:

$$K = \frac{V_3}{V_4}, \quad (10)$$

где V_3 — объем раствора трилона Б, $см^3$;

V_4 — объем раствора хлорного железа, $см^3$.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Определение оксида алюминия в кварцитах и кремнеземистых огнеупорных материалах и изделиях

Аналитическую пробу массой 0,5 г помещают в платиновый тигель, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, прибавляют 0,5 $см^3$ серной кислоты, 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха на электроплитке при слабом нагреве и при периодическом встряхивании тигля с помощью щипцов. Сухой остаток нагревают в муфельной печи при температуре (600 ± 20) °С до полного удаления паров серной кислоты. Осадок в тигле смешивают с (3,0—5,0) г пиросернокислого калия или пиросернокислого натрия и сплавляют в муфельной печи до получения прозрачного расплава. Сплав помещают в стакан, растворяют горячей дистиллированной водой с добавлением 20 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:3) (раствор 1).

Допускается сухой остаток сплавлять со смесью для сплавления, состоящий из углекислого натрия, безводного тетраборнокислого натрия и углекислого калия в соотношении 1:1:1, и растворять в 60 $см^3$ соляной кислоты (1:3).

Полученный прозрачный раствор охлаждают до (40—50) °С, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до красного цвета бумаги Конго и добавляют (15—20) см^3 раствора гидроксида натрия в избыток. Раствор с осадком кипятят (3—5) мин., охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и фильтруют через фильтр «красная лента» (складчатый), отбрасывая первые две порции фильтрата. Затем отбирают аликвотную часть раствора 100 см^3, помещают в коническую колбу вместимостью 300 см^3, нейтрализуют соляной кислотой до синего цвета бумаги Конго и вводят (3—5) см^3 соляной кислоты в избыток.

В полученный кислый раствор в зависимости от массовой доли оксида алюминия приливают от 15 до 50 см^3 раствора трилона Б молярной концентрации 0,025 моль/дм^3 и далее определения проводят по 5.3.

В случае необходимости определения массовой доли оксида железа (III) допускается последовательное определение оксида железа (III) и оксида алюминия. При массовой доле оксида алюминия не более 5 % раствор 1 переносят в коническую колбу вместимостью 300 см^3, при массовой доле оксида алюминия 5 % и более раствор 1 переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Аликвотную часть полученного раствора объемом 100 см^3 переносят в коническую колбу вместимостью 300 см^3.

Определение оксида железа (III) проводят по ГОСТ 2642.5 (раздел 8).

В раствор после титрования железа (III) прибавляют от 15 до 40 см^3 раствора трилона Б, нагревают до (70—80) °С, нейтрализуют раствором аммиака до изменения цвета бумаги Конго, приливают (10—15) см^3 ацетатного буферного раствора, добавляют (5—7) капель индикатора ПАН и оттитровывают избыток трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желтой в сине-фиолетовую.

Массовую долю оксида алюминия $w_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{(V - KV_1)\rho_{ТРБ(Al)}}{m} 100, \qquad (11)$$

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

K — соотношение объемов раствора трилона Б и сернокислой меди;

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

$\rho_{ТРБ(Al)}$ — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, г/см^3;

m — масса аналитической пробы, г.

Допускается использовать раствор 1 или 3, подготовленный по ГОСТ 2642.3 (разделы 5, 8).

6.3.2 Определение оксида алюминия в высокомагнезиальных и магнезиальноизвестковых огнеупорных материалах и изделиях

Аналитическую пробу массой (0,2—0,5) г помещают в платиновый тигель, смешивают с (5,0—6,0) г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение (15—20) мин. В мерный стакан наливают 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, помещают в него остывший тигель со сплавом и проводят дальнейшее растворение при нагревании на электроплитке (раствор 2).

Допускается готовить анализируемый раствор растворением аналитической пробы массой 0,5 г в 30 см^3 соляной кислоты (1:3) с добавлением (5—6) капель азотной кислоты. Растворение ведут при нагревании до полного растворения аналитической пробы. В мерный стакан добавляют (50—70) см^3 горячей дистиллированной воды и доводят до кипения (раствор 3).

В полученный раствор 2 или 3 приливают 15 см^3 раствора хлористого аммония и осаждают полуторные оксиды и кремневую кислоту раствором аммиака или уротропина. Отфильтровывают осадок на фильтр «красная лента» (складчатый), промывают его не менее 7 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 (раствор 4) и применяют для определения оксидов кальция и магния.

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в мерный стакан, где велось осаждение, и растворяют в (20—30) см^3 соляной кислоты (1:20). Раствор разбавляют дистиллированной водой до 100 см^3 и нагревают до кипения.

Допускается осадок полуторных оксидов озолить и сплавить со смесью для сплавления с последующим растворением расплава в 60 см^3 соляной кислоты (1:3).

Полученные растворы используют для последовательного определения оксида алюминия по 6.3.1 и оксида железа (III) по ГОСТ 2642.5 (раздел 8). Допускается в качестве обратного титранта

использовать хлорное железо. Для этого в раствор после титрования железа (III) приливают точно отмеренный объем трилона Б в количестве от 15 до 40 $см^3$, нагревают, нейтрализуют раствором аммиака до появления красного цвета бумаги Конго, добавляют 10 $см^3$ ацетатного буферного раствора, охлаждают до комнатной температуры и титруют избыточный трилон Б раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски раствора.

Массовую долю оксида алюминия $w_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{(V_2 - KV_3)\rho_{ТРБ(Al)}}{m} 100, \quad (12)$$

где V_2 — объем прилитого раствора трилона Б, $см^3$;

K — соотношение объемов раствора трилона Б и хлорного железа;

V_3 — объем раствора хлорного железа, израсходованный на титрование, $см^3$;

$\rho_{ТРБ(Al)}$ — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, $г/см^3$;

m — масса аналитической пробы, г.

При анализе магнезиальных огнеупоров с добавкой глинозема используют исходный раствор 2, а далее ведут последовательное определение оксида железа (III) и оксида алюминия без отделения полуторных оксидов, как описано выше.

Допускается проводить совместное определение титрованием оксидов алюминия, железа (III) и титана (IV) в высокомагнезиальных и магнезиальноизвестковых огнеупорных материалах и изделиях. Обработка результатов — по 7.4.

6.3.3 Определение оксида алюминия в магнезиальношпинелидных и глиноземоизвестковых огнеупорных материалах и изделиях

Аналитическую пробу массой (0,20—0,25) г помещают в платиновый тигель, смешивают с (5—6) г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение (15—30) мин. В стакан наливают 60 $см^3$ соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, помещают в него остывший тигель со сплавом и растворяют сплав при нагревании на электроплитке.

В полученный раствор прибавляют 15 $см^3$ раствора хлористого аммония и осаждают полуторные оксиды и кремневую кислоту раствором аммиака или уротропина.

Отфильтровывают осадок на фильтр «красная лента» (складчатый), промывают его не менее 7 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Осадок полуторных оксидов помещают в платиновый тигель, озоляют и сплавляют со смесью для сплавления. В стакан вместимостью (250—300) $см^3$ наливают 60 $см^3$ соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, помещают в него тигель со сплавом и проводят дальнейшее растворение при нагревании на электроплитке. Далее анализ проводят по 5.3, начиная с операции нейтрализации раствором гидроксида натрия.

6.3.4 Определение оксида алюминия в хромсодержащих огнеупорных материалах и изделиях

6.3.4.1 Анализ проводят методом разложения аналитической пробы в смеси кислот с последующим удалением хрома в виде хлористого хромила. Для этого аналитическую пробу массой (0,2—0,5) г растворяют в смеси 20 $см^3$ хлорной и 10 $см^3$ серной кислот при нагревании на электроплитке до полного растворения пробы.

При анализе необожженных огнеупорных материалов и изделий аналитическую пробу предварительно кипятят в 5 $см^3$ азотной кислоты, после чего разлагают смесью хлорной и серной кислот, как описано выше. Затем для удаления хрома в виде хлористого хромила по каплям добавляют (5—6) капель соляной кислоты. После того как раствор снова пожелтеет, операцию повторяют.

Отгонку хрома проводят, обрабатывая раствор соляной кислотой до полного удаления хрома. Полученный раствор охлаждают, разбавляют дистиллированной водой до объема примерно 60 $см^3$ и далее анализ проводят по 5.3, начиная с операции нейтрализации раствором гидроксида натрия.

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

6.3.4.2 Допускается проведение анализа разложением пробы смесью для сплавления, растворением сплава в сернокислой среде и отделением оксидов железа (III) и алюминия от оксида хрома (III) осаждением раствором аммиака.

Для этого аналитическую пробу массой 0,2 г смешивают с (5,0—7,0) г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (1000—1050) °С до полного разложения аналитической пробы. В стакан наливают 70 $см^3$ серной кислоты (1:5), нагретой до (70—80) °С, помещают в него

остывший тигель со сплавом и проводят дальнейшее растворение сплава на электроплитке при слабом нагреве.

В остывшем прозрачном растворе осаждают полуторные оксиды раствором аммиака до слабого запаха. Осадок отфильтровывают на фильтре «красная лента» (складчатом) и промывают не менее 7 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводилось осаждение, приливают (10—15) $см^3$ раствора соляной кислоты и нагревают на электроплитке при слабом нагреве в течение (1—2) мин. Затем фильтр разбивают стеклянной палочкой и доводят объем раствора до 60 $см^3$ горячей дистиллированной водой.

Полученный раствор нейтрализуют раствором гидроксида натрия до красного цвета бумаги Конго и приливают избыток 30 $см^3$ раствора гидроксида натрия. Раствор с осадком кипятят (3—4) мин., осаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 200 $см^3$, доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Далее анализ проводят по 5.3.

6.3.4.3 Допускается готовить анализируемый раствор сплавлением аналитической пробы с пиросульфатом калия: аналитическую пробу массой 0,2 г сплавляют с (3,0—4,0) г пиросульфата калия в муфельной печи при температуре (800 ± 20) °С в течение (20—30) мин. до полного сплавления аналитической пробы. Охлажденный сплав растворяют в небольшом количестве горячей дистиллированной воды и переносят в стакан вместимостью 300 $см^3$, приливают 10 $см^3$ серной кислоты и нагревают на электроплитке до появления паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают (150—200) $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ раствора серебра азотнокислого, 20 $см^3$ аммония надсернокислого; раствор хорошо перемешивают и кипятят до полного окисления хрома (оранжево-желтая окраска). К раствору добавляют (4—5) капель соляной кислоты (1:1), выдерживают на электроплитке 10 мин. до разрушения окраски и коагуляции хлористого серебра, охлаждают и нейтрализуют раствором аммиака до слабого запаха. Раствор кипятят, дают осадку гидроксидов отстояться, фильтруют через фильтр «красная лента» (складчатый). Стакан и осадок на фильтре промывают не менее 8 раз горячим раствором азотнокислого или сернокислого аммония. Фильтр вместе с осадком помещают в стакан, в котором вели осаждение, и растворяют осадок при нагревании в (30—40) $см^3$ соляной кислоты (1:20). Далее анализ проводят по 6.3.2.

6.3.5 Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли оксида алюминия приведены в разделе 9.

7 Ускоренный комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 15 до 99 %)

7.1 Сущность метода

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

Метод распространяется на огнеупорные глины, каолины, глиноземистые и алюмосиликатные материалы и изделия.

7.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства — по 5.2.

Установление массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия — по 5.2.2.

Установление соотношения между объемами растворов трилона Б и сернокислой меди — по 5.2.3.

7.3 Проведение анализа

При проведении анализа аналитическую пробу массой 0,25 г (при массовой доле оксида алюминия свыше 45 %) и массой 0,50 г (при массовой доле оксида алюминия не более 45 %) смешивают в платиновом тигле с (3—5) г смеси для сплавления (тройной или двойной) и сплавляют в муфельной печи в течение (45—60) мин. при температуре 1000 °С. В стакан наливают 60 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, помещают в него остывший сплав вместе с тиглем и проводят дальнейшее растворение на электроплитке при слабом нагреве. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Для определения суммы оксидов алюминия, железа и титана в алюмосиликатных огнеупорных материалах и изделиях допускается использовать аликвотную часть стандартного раствора после удаления оксида кремния (IV) по ГОСТ 2642.3 (раздел 5, раствор 1).

При анализе сырьевых и необожженных огнеупорных материалов для подготовки стандартного раствора допускается использовать серебряные тигли и обезвоженный гидроксид натрия в качестве плавня.

Для определения суммы оксидов алюминия, железа (III) и титана (IV) отбирают в коническую колбу вместимостью 300 $см^3$ аликвотную часть раствора, равную 50 $см^3$ (при предполагаемом содержании оксида алюминия свыше 45 %) или 100 $см^3$ (при предполагаемом содержании оксида алюминия не менее 45 %), прибавляют (20—50) $см^3$ раствора трилона Б [такое количество, чтобы на титрование пошло (4—20) $см^3$ сернокислой меди], нагревают до кипения, нейтрализуют раствором аммиака до изменения цвета бумаги Конго, приливают (15—20) $см^3$ ацетатного буферного раствора, (5—6) капель раствора индикатора ПАН и титруют избыточное количество трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора от желто-зеленой до сине-фиолетовой.

Примечание — Изменение желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую происходит при условии расхода на титрование (4—20) $см^3$ сернокислой меди, в противном случае, изменение окраски до красно-сиреневого цвета происходит при недостатке трилона Б и до синего цвета — при избытке трилона Б.

Массовую долю оксида железа (III) определяют по ГОСТ 2642.5, массовую долю оксида титана (IV) — по ГОСТ 2642.6.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Массовую долю оксида алюминия $w_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле:

$$w_{Al_2O_3} = \left(\frac{(V - KV_1)250}{mV_2} - \frac{w_{Fe_2O_3}}{\rho_{ТРБ(Fe)}100} - \frac{w_{TiO_2}}{\rho_{ТРБ(Ti)}100} \right) \rho_{ТРБ(Al)}100, \quad (13)$$

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

K — соотношение объемов раствора трилона Б и сернокислой меди;

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

250 — объем раствора, $см^3$;

m — масса аналитической пробы, соответствующая аликвотной части, г;

V_2 — аликвотная часть раствора, $см^3$ (50 или 100 $см^3$ в зависимости от массовой доли Al_2O_3);

$w_{Fe_2O_3}$ — массовая доля оксида железа (III), %;

$\rho_{ТРБ(Fe)}$ — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду железа (III), г/$см^3$;

100 — коэффициент перевода массовой доли из процентов в доли;

w_{TiO_2} — массовая доля оксида титана (IV), %;

$\rho_{ТРБ(Ti)}$ — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду титана (IV), г/$см^3$ (вычисляют умножением $\rho_{ТРБ(Al)}$ на 1,565).

7.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида алюминия приведены в разделе 9.

8 Фотометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле от 0,05 до 1 %)

8.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности при длине волны 535 нм при использовании спектрофотометра или колориметра при использовании зеленого светофильтра. Алюминий в растворе в присутствии тиогликолевой кислоты и ацетатного буферного раствора образует с эриохромцианином соединение красно-фиолетового цвета, оптическую плотность которого измеряют.

Метод распространяется на высокомагнезиальные и магнезиально-известковые материалы и изделия.

8.2 Аппаратура, реактивы, растворы и вспомогательные устройства

Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный.

Весы по ГОСТ 24104, класс точности II или по ГОСТ OIML R 76-1.

pH-метр со стеклянным и насыщенным каломельным электродом или другими соответствующими электродами.

Стекло органическое часовое по ГОСТ 14183.

Электроплитка по технической документации.

Фарфоровые ступки по ГОСТ 9147.

Фильтр беззольный «красная лента» (складчатый) диаметром 11 см по технической документации.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, насыщенный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Индикатор метиловый красный по технической документации, спиртовой раствор с массовой долей 1 %.

Кислота тиогликолевая по технической документации, раствор 1:1.

Мочевина по технической документации.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.

Водорода пероксид по ГОСТ 177, раствор с массовой долей 30 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199.

Безводный тетраборнокислый натрий, изготовленный из тетраборнокислого 10-водного натрия, обезвоженного при температуре (400 ± 20) °С.

Смесь для сплавления: безводный углекислый и тетраборнокислый натрий в объемном соотношении 2:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:4, и раствор молярной концентрации 1 моль/дм^3 (70,0 см^3 азотной кислоты разбавляют дистиллированной водой до 1000 см^3 и перемешивают).

Эриохромцианин R, индикатор по технической документации: 0,14 г эриохромцианина растирают в фарфоровой чашке с добавлением 0,3 см^3 азотной кислоты. Смесь после добавления дистиллированной воды и 0,05 г мочевины переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают (условия хранения: емкости из темного стекла, срок хранения — не более 4 мес.).

Ацетатный буферный раствор с pH 6: 278 г уксуснокислого аммония и 109 г уксуснокислого натрия отдельно растворяют в дистиллированной воде. После растворения растворы смешивают и разбавляют дистиллированной водой до 1000 см^3. Рабочий раствор готовят разбавлением этого раствора в соотношении 1:5, pH полученного раствора (5,9—6,0). Корректировку pH раствора проводят уксусной кислотой.

Стандартный раствор оксида алюминия (раствор А): 0,5291 г металлического алюминия помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 соляной кислоты и (2—3) см^3 раствора пероксида водорода, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают (1 см^3 стандартного раствора оксида алюминия содержит 1,000 мг оксида алюминия).

Разбавленный стандартный раствор оксида алюминия (раствор Б): отбирают пипеткой 50 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят раствором соляной кислоты до метки и перемешивают (1 см^3 разбавленного стандартного раствора оксида алюминия содержит 0,100 мг оксида алюминия).

Градуировочный разбавленный раствор оксида алюминия (раствор В): отбирают пипеткой 50 см^3 раствора Б в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения (1 см^3 градуировочного разбавленного раствора оксида алюминия содержит 0,010 мг оксида алюминия).

8.3 Проведение анализа

8.3.1 В стакан вместимостью 250 см^3 отбирают пипеткой аликвотную часть 50 см^3 раствора после выделения оксида кремния по ГОСТ 2642.3 (раздел 5, раствор 1), добавляют несколько капель азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и доводят до кипения. Затем в стакан добавляют 10 см^3

насыщенного раствора хлористого аммония и раствор аммиака (1:1) до слабого запаха. Осадок гидроксидов выдерживают (10—15) мин. на электрической плитке при слабом нагреве.

Осадок отфильтровывают через фильтр «красная лента» (складчатый) и промывают горячей водой. Осадок растворяют на фильтре подогретым раствором азотной кислоты (1:4) и промывают фильтр горячей дистиллированной водой, собирая весь раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

При массовой доле оксида кремния (IV) менее 1 % допускается проводить анализ на отдельной аналитической пробе, разложенной сплавлением со смесью углекислого натрия и тетраборнокислого натрия в соотношении 2:1, без отделения полуторных оксидов. Для определения оксида алюминия из раствора отбирают аликвотную часть раствора (5—10) см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют одну каплю раствора метилового красного и нейтрализуют раствором аммиака (1:1), а затем приливают раствор азотной кислоты 1 моль/дм^3 до перехода окраски индикатора. Добавляют 0,2 см^3 раствора тиогликолевой кислоты, 6 см^3 раствора эриохромцианина R и 20 см^3 ацетатного буферного раствора. Доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 10 мин. измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 535 нм или при использовании зеленого светофильтра. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массовую концентрацию оксида алюминия находят по градуировочному графику, построенному в тех же условиях.

8.3.2 Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см^3 отмеряют: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного разбавленного раствора алюминия (раствор В) и соответственно 4,5; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 и 0 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, прибавляют в каждую колбу по одной капле раствора метилового красного и далее проводят определение по 8.3.1. Градуировочный график строят по измеренным значениям оптической плотности и соответствующим им массовым концентрациям оксида алюминия.

В высокомагнезиальных материалах допускается определять массовую долю оксида алюминия по ГОСТ 24523.2.

8.4 При построении градуировочного графика, периодическом контроле стабильности градуировочной характеристики, а также при выполнении анализов выполняют проверку приемлемости аналитических сигналов фотоэлектроколориметра и спектрофотометра, полученных в условиях повторяемости.

Результат проверки признается приемлемым при выполнении условия:

$$\frac{|D_{i1} - D_{i2}|}{\overline{D_i}} 100 \le K_ф, \qquad (14)$$

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

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

$K_ф$ — норматив (допускаемое расхождение результатов измерений оптической плотности раствора), при доверительной вероятности 0,95 %;

$K_ф$ = 5 %.

8.4.1 Градуировочную характеристику представляют в виде линейного уравнения или графика.

8.4.1.1 Градуировочная характеристика в виде линейного уравнения

На основе полученных данных строят градуировочную характеристику по уравнению:

$$\overline{D} = A + Bm, \qquad (15)$$

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

m — масса оксида алюминия, г;

А и В — коэффициенты, определяемые методом наименьших квадратов по формулам:

$$A = \frac{\sum m_i^2 \sum \overline{D_i} - \sum m_i \sum m_i \overline{D_i}}{n \sum m_i^2 - (\sum m_i)^2}; \qquad (16)$$

$$B = \frac{n\sum m_i \overline{D_i} - \sum m_i \sum \overline{D_i}}{n\sum m_i^2 - (\sum m_i)^2}, \quad (17)$$

где $\overline{D_i}$ — оптическая плотность i-градуировочного раствора (среднеарифметическое значение по двум измерениям), Б;

m_i — масса оксида алюминия в i-градуировочном растворе, г;

i — номер градуировочного раствора;

n — количество градуировочных растворов.

8.4.1.2 Градуировочная характеристика в виде графика

На основании полученных данных строят градуировочный график в координатах: оптическая плотность (D_i) — масса оксида алюминия (m_i). Указывают масштаб графика.

8.4.2 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

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

8.5 Обработка результатов

8.5.1 Массовую долю оксида алюминия $w_{Al_2O_3}$, %, вычисляют по формуле:

$$w_{Al_2O_3} = \frac{\rho_{Al_2O_3} V V_1}{m V_2 1000} 100, \quad (18)$$

где $\rho_{Al_2O_3}$ — массовая концентрация оксида алюминия, найденная по градуировочному графику, мг см^3;

V — общий объем исходного раствора, см^3;

V_1 — общий объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса аналитической пробы, г;

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

1000 — коэффициент перевода размерности массы.

8.5.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида алюминия приведены в разделе 9.

9 Обработка результатов определений

9.1 Проверка приемлемости

Проверяют приемлемость результатов определений массовой доли оксида алюминия. Результат проверки считают удовлетворительным, если выполняется условие:

$$\left| w_{Al_2O_3 1} - w_{Al_2O_3 2} \right| \le r, \quad (19)$$

где $w_{Al_2O_3 1}$, $w_{Al_2O_3 2}$ — значения массовой доли оксида алюминия, полученные в условиях повторяемости опыта, %;

r — предел повторяемости, см. таблицу 1.

За результат определений массовой доли оксида алюминия принимают среднеарифметическое значение $\overline{w}_{Al_2O_3}$, полученное по двум последовательным определениям, удовлетворяющим требованию приемлемости.

Если условие (19) 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 среднеарифметическое значение 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 документами, действующими на территории государства, применяющего стандарт[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».

9.2 В документе о качестве результат определения массовой доли оксида алюминия приводят в сокращенном формате без указания расширенной неопределенности.

По требованию заказчика результат определения массовой доли оксида алюминия может быть приведен в полном формате:

$$\left[w_{Al_2O_3} \pm U\left(w_{Al_2O_3}\right)\right], \quad (20)$$

где $U(w_{Al_2O_3})$ — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$.

Результат округляют до того же десятичного знака, которым заканчивается округленное значение расширенной неопределенности $U(w_{Al_2O_3})$.

Примеры

1 $w_{Al_2O_3}$ ***= (0,103 ± 0,021) %.***

2 $w_{Al_2O_3}$ ***= (10,1 ± 1,3) %.***

9.3 Контроль внутрилабораторной прецизионности

Рассчитывают расхождение результатов определений массовой доли оксида алюминия, полученное в условиях прецизионности. При этом расхождение между двумя средними результатами определений не должно превышать норматив контроля $R_Л$:

$$\left|\overline{w}_{Al_2O_3}1 - \overline{w}_{Al_2O_3}2\right| \le R_Л, \quad (21)$$

где $\overline{w}_{Al_2O_3}1$, $\overline{w}_{Al_2O_3}2$ — первое и второе значения массовой доли оксида алюминия, %.

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

9.4 Оперативный контроль точности

Контроль выполнения процедуры определений (контроль точности результатов измерений) проводят не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб. Для контроля точности результатов измерений применяют государственные стандартные образцы, стандартные образцы предприятия или смеси, аттестованные в установленном порядке. Если отклонение результата определения массовой доли оксида алюминия в образце для контроля $\overline{w}_{Al_2O_3}$ от аттестованного (расчетного) значения $A_{со}$ не превышает норматива контроля $K_Т$ (таблица 1)

$$\left|\overline{w}_{Al_2O_3} - A_{со}\right| \le K_Т, \quad (22)$$

результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными. При невыполнении условия (22) определение повторяют. При повторном невыполнении условия (22) определения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля оксида алюминия	Нормы точности и нормативы контроля точности			
	U(w)	$R_Л$	r	$K_Т$
От 0,05 до 0,1 включ.	0,03	0,04	0,03	0,02
Св. 0,1 » 0,2 »	0,04	0,05	0,04	0,03
» 0,2 » 0,5 »	0,07	0,08	0,07	0,04
» 0,5 » 1 »	0,08	0,10	0,08	0,05
» 1 » 2 »	0,09	0,12	0,10	0,06
» 2 » 5 »	0,14	0,20	0,15	0,10
» 5 » 10 »	0,20	0,25	0,20	0,15
» 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,2

Окончание таблицы 1

Массовая доля оксида алюминия	Нормы точности и нормативы контроля точности			
	U(w)	$R_Л$	r	$K_Т$
» 20 » 50 »	0,5	0,6	0,5	0,3
» 50 » 99 »	0,6	0,7	0,6	0,4

10 Протокол испытания

Результаты определений записывают в протоколе, в котором указывают:
- обозначение настоящего стандарта;
- наименование организации, проводившей испытание;
- обозначение испытуемого огнеупора или огнеупорного сырья, марку, номер партии;
- наименование предприятия-изготовителя;
- дату проведения испытания;
- метод определения оксида алюминия;
- значение результата определения оксида алюминия;
- 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.

УДК 666.76:543.06:006.354 МКС 81.080

Ключевые слова: огнеупоры, огнеупорное сырье, оксид алюминия, комплексонометрический метод, фотометрический метод

Редактор *А.А. Лиске*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Попова*

Сдано в набор 14.06.2016. Подписано в печать 18.07.2016. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,17. Тираж 32 экз. Зак. 1873.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995, Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru