ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ СБОРНИК

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

gost.e-ecolog.ru



ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Издание официальное

ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва — 1975

УДК 666.76(083.74)

ОТ ИЗДАТЕЛЬСТВА

Сборник «Огнеупоры и огнеупорные изделия» содержит стандарты, утвержденные до 1 декабря 1974 г.

В стандарты внесены все изменения, принятые до указанного срока. Около номера стандарта, в который внесено изменение, стоит знак *.

Текущая информация о вновь утвержденных и пересмотренных стандартах, а также о принятых к ним изменениях публикуется в выпускаемом ежемесячно «Информационном указателе стандартов».

© Издательство стандартов, 1975

Группа И29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ

Методы химического анализа огнеупорных глин, каолинов, шамотных, графитошамотных и полукислых изделий, кварцитов и динасовых изделий

Refractory materials and products. Methods of chemical analysis of refractory clays, kaolins, fireclay, graphite — fireclay and semisilica products, quartzites and silica products

ГОСТ 2642.1—71

Взамен ГОСТ 2642—60 в части разд. 2

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 12/XI 1971 г. № 1864 срок введения установлен

с 1/I 1973 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на огнеупорные глины, каолины, шамотные, графитошамотные и полукислые изделия, кварциты и динасовые изделия и устанавливает методы химического анализа.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 2642.0—71.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГИГРОСКОПИЧЕСКОЙ ВЛАГИ

2.1. Сущность метода

Содержание гигроскопической влаги в пробе определяют весовым методом по разности между массой тигля с навеской до и после высушивания.

2.2. Аппаратура

Шкаф сушильный с нагревом до 150° С.

Тигли фарфоровые.

2.3. Проведение анализа

Для получения воздушно-сухого материала измельченную пробу рассыпают тонким слоем на гладкую поверхность и выдерживают при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем пробу тщательно перемешивают, отвешивают 1 г в бюксу с притертой крышкой или в тигель, предварительно доведенные до постоянной массы при 1000° С, и высушивают в сушильном шкафу при 105—110° С до по-

стоянной массы, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2.4. Подсчет результатов анализа

2.4.1. Содержание гигроскопической влаги (X) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G},$$

где

g — масса тигля с навеской до высушивания в г;

g_1 — масса тигля с навеской после высушивания в г;

G — навеска пробы в г.

2.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,2 абс. %.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕРИ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

3.1. Сущность метода

Потери при прокаливании определяют весовым методом по разности между массой тигля с навеской до и после прокаливания.

3.2. Аппаратура

Печь муфельная с нагревом до 1000—1100° С;

Тигли фарфоровые.

3.3. Проведение анализа

В фарфоровый тигель, предварительно доведенный до постоянной массы, помещают 1 г пробы, высушенной при 105—110° С, постепенно нагревают в муфельной печи до 1000° С и выдерживают при этой температуре не менее 1 ч, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаливание повторяют (по 10 мин) до достижения постоянной массы.

3.4. Подсчет результатов анализа

3.4.1. Потерю при прокаливании (X_1) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_1 = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G},$$

где

g — масса тигля с навеской до прокаливания в г;

g_1 — масса тигля с навеской после прокаливания в г;

G — навеска пробы в г.

3.4.2. Допускаемые расхождения между результатами анализа не должны превышать величин, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Потери массы при прокаливании в %	Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа в абс. %
До 1,0	0,10
Свыше 1,0 до 10,0	0,20
» 10,0	0,30

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

4.1. Весовой метод (при определении содержания кремния от 40,0 до 95,0%).

4.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на разложении пробы сплавлением с безводным углекислым натрием, обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде, прокаливании и отгонки ее в виде четырехфтористого кремния путем обработки фтористоводородной кислотой. Двуокись кремния определяют после двойного выпаривания.

4.1.2. *Реактивы и растворы*

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и разбавленная 1 : 1, 5 : 95.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73, 40%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 1%-ный раствор.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—58, № 100—7 и 100—10.

4.1.3. *Проведение анализа*

В платиновый тигель № 100—7 помещают 0,5 г пробы, высушенной при 105—110° С и тщательно перемешанной (при анализе глин и графитошамотных изделий навеску предварительно прокаливают при 700—800° С в течение 30 мин).

Навеску пробы смешивают в тигле с 5—7 г безводного углекислого натрия, закрывают тигель крышкой и, постепенно повышая температуру до 950—1000° С, сплавляют в муфельной печи в течение 30 мин. Тигель с крышкой охлаждают, сплав переносят в фарфоровую чашку диаметром 12—15 см, емкостью 200 мл, накрывают чашку стеклом и осторожно приливают 50 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Остатки сплава, приставшего к стенкам тигля, вымывают, прогревая тигель на электрической плитке с этой же кислотой.

После полного разложения сплава стекло снимают и обмывают его горячей дистиллированной водой. Над чашкой обмывают также тигель и крышку. Содержимое чашки выпаривают на водяной бане досуха. Остаток высушивают до полного удаления соляной кислоты (по запаху) и осторожно растирают образовавшиеся комочки стеклянной палочкой с пестиком. Чашку выдерживают 1 ч на водяной бане, затем снимают с водяной бани, охлаждают, приливают 30 мл концентрированной соляной кислоты, выдерживают 10 мин и приливают 80—100 мл горячей воды, после чего перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента» диаметром 9 см. Осадок на фильтре промывают горячей водой до удаления ионов хлора (отсутствует реакция с 1%-ным раствором азотнокислого серебра). Фильтрат с промывными водами переводят в ту же фарфоровую чашку, ставят на водяную баню и вторично выпаривают досуха. Чашку с сухим остатком выдерживают в сушильном шкафу при 115—117° С в течение 1 ч.

После охлаждения сухой остаток в чашке смачивают 10—15 мл концентрированной соляной кислоты, выдерживают 10 мин, добавляют 40—50 мл горячей воды и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на другой фильтр «белая лента» диаметром 9 см. Частички осадка, прилипшие к чашке, переносят количественно на фильтр при помощи увлажненного кусочка фильтра. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей соляной кислотой, разбавленной 5 : 95, а затем горячей водой до полного исчезновения ионов хлора в промывной воде (отсутствует реакция с 1%-ным раствором азотнокислого серебра).

Фильтры с отмытыми осадками кремниевой кислоты помещают в прокаленный платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют, не допуская воспламенения фильтров, затем осадок прокаливают при 1000° С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до получения постоянной массы. Прокаленный осадок смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 8—10 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха на закрытой электроплитке или песчаной бане. Для полного удаления серной кислоты и разложения сернокислых солей тигель с остатком прокаливают при 1000—1100° С в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Остаток в тигле сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия. Остывший сплав растворяют в соляной кислоте и присоединяют к объединенному фильтрату после двукратного выделения кремниевой кислоты (раствор 1).

4.1.4. *Подсчет результатов анализа*

4.1.4.1. Содержание двуокиси кремния (X_2) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_2 = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G},$$

где

g — масса тигля с осадком двуокиси кремния до обработки фтористоводородной кислотой в г;

g_1 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой в г;

G — навеска пробы в г.

4.1.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,40 абс.% — при содержании кремния до 60%;

0,60 абс.% — при содержании кремния свыше 60%.

Весовой метод определения содержания кремния является арбитражным.

4.2. Фотоколориметрический метод (при содержании кремния от 40,0 до 70,0%).

4.2.1. *Сущность метода.*

Метод основан на измерении оптической плотности окраски восстановленного аскорбиновой кислотой синего кремнемолибденового комплекса.

4.2.2. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Фотоэлектроколориметр.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199—66.

Смесь для сплавления, состоящая из двух частей по массе безводного углекислого натрия и одной части безводной буры.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—69, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67, разбавленная 1 : 3.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66, 0,25 н раствор.

Аскорбиновая кислота (витамин С) по ГОСТ 4815—54.

Кислота винная (виннокаменная кислота) по ГОСТ 5817—69.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—72, х. ч., 5%-ный раствор; готовят следующим образом: 50 г молибдата аммония растворяют в 500—600 мл воды при нагревании, не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», прибавляют 100 мл уксусной кислоты, разбавленной 1 : 1, и доводят водой до 1000 мл. Если после прибавления уксусной кислоты раствор становится мутным, его еще раз фильтруют. Раствор хранят в темной склянке, он пригоден в течение одной недели.

Восстановительная смесь; готовят следующим образом: 15,0 г винной кислоты и 1,0 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоду в 100 мл воды. Раствор пригоден в течение 4—5 дней.

Стандартный раствор двуокиси кремния; готовят, используя стандартный образец шамотных пробок № 55[а], следующим образом: навеску стандартного образца 0,0427 г сплавляют в платино-

вом тигле с 2—3 г смеси углекислого натрия и буры в течение 5 мин в муфельной печи при 900—1000° С. Сплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля. Тигель со сплавом опускают в стакан, в который предварительно налито 100 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 3, и 20 мл 0,05 н раствора трилона Б и оставляют на холоду до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор следует хранить в полиэтиленовом сосуде.

1 мл полученного стандартного раствора содержит 0,00005 г двуокиси кремния.

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

4.2.3. *Проведение анализа*

Навеску материала 0,05 г сплавляют в платиновом тигле с 2—3 г смеси углекислого натрия и буры в течение 5 мин в муфельной печи при 900—1000° С. Сплав распределяют слоем по стенкам тигля, вращая его щипцами. Сплав растворяют на холоду в 100 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 3, с добавлением 20 мл 0,05 н раствора трилона Б. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для определения содержания двуокиси кремния в мерную колбу вместимостью 100 мл отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 мл, приливают 50 мл 0,25 н раствора серной кислоты, 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и оставляют на 15—20 мин, затем приливают 5 мл восстановительной смеси, перемешивают, доводят до метки водой, снова перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность полученного кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 600—700 нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор кремнемолибденового комплекса, полученный из 8 мл стандартного раствора двуокиси кремния в условиях проведения анализа.

Количество двуокиси кремния находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 мл отбирают следующие аликвотные части стандартного раствора двуокиси кремния: 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 мл, что соответствует 0,00045; 0,0005; 0,00055; 0,0006; 0,00065; 0,00070 г двуокиси кремния. Во все колбы прибавляют мерным цилиндром по 50 мл 0,25 н раствора серной кислоты, по 10 мл 5%-ного раствора молибдата аммония и оставляют на 15—20 мин. После этого прибавляют по 5 мл восстанови-

гельной смеси и через 30 мин измеряют оптическую плотность, как указано выше. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям двуокиси кремния строят калибровочный график.

4.2.4. *Подсчет результатов анализа*

4.2.4.1. Содержание двуокиси кремния (X_3) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_3 = \frac{g \cdot 500 \cdot 100}{v \cdot G},$$

где

g — количество двуокиси кремния, найденное по калибровочному графику, в г;

500 — исходный объем раствора в мл;

v — аликвотная часть раствора в мл;

G — навеска пробы в г.

4.2.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,40 абс.% — при содержании кремния до 60%;

0,60 абс.% — при содержании кремния свыше 60%.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СУММЫ ОКИСЕЙ АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ДВУОКИСИ ТИТАНА

5.1. Сущность метода

Метод основан на осаждении алюминия, железа и титана аммиаком с последующим взвешиванием их в виде окисей после прокаливания.

5.2. Реактивы и растворы

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 3761—72, 2%-ный раствор, к которому добавляют несколько капель аммиака до изменения цвета по метиловому красному.

Метиловый красный по ГОСТ 5853—51, 0,1%-ный водно-спиртовой раствор; готовят следующим образом: 0,1 г метилового красного растворяют в 60 мл этилового спирта и разбавляют водой до 100 мл.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 1%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66 и разбавленная 1 : 9.

5.3. Проведение анализа

Фильтрат, полученный после двукратного выделения кремниевой кислоты (раствор 1), выпаривают до 150—200 мл, добавляют бумажную массу из беззольных фильтров, нагревают почти до кипения, прибавляют 2—3 капли метилового красного и осаждают аммиаком

до изменения окраски раствора в желтый цвет и появления слабого запаха аммиака. Осаждение аммиаком проводят дважды. Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть и отфильтровывают его на фильтр «красная лента» диаметром 11 см. Осадок промывают горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония до исчезновения в фильтрате ионов хлора (отсутствует реакция с 1%-ным раствором азотнокислого серебра). Фильтрат используют для определения содержания окисей кальция и магния (раствор II).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают 1,5 ч при 1200° С (для глин, каолинов, шамотов, графитошамотных и полукислых изделий) и 30—40 мин при 1100° С (для динасов и кварцитов).

Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы, затем осадок охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаленный взвешенный осадок сплавляют с 5—7 г пиросульфата калия. Остывший расплав растворяют в 150 мл разбавленной 1 : 9 серной кислоты, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят до метки водой (раствор III). Этот раствор используют для определения содержания окиси железа и двуокиси титана.

5.4. Подсчет результатов анализа

5.4.1. Содержание суммы окисей алюминия, железа и двуокиси титана (X_4) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_4 = \frac{g \cdot 100}{G},$$

где

g — масса осадка суммы окислов железа, алюминия и двуокиси титана в г;

G — навеска пробы в г.

5.4.2. Допускамые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,20 абс.% — при содержании суммы окисей алюминия, железа и двуокиси титана до 28%;

0,5 абс.% — при содержании суммы окисей алюминия, железа и двуокиси титана свыше 28%.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА

6.1. Фотоколориметрический метод (при содержании окиси железа до 2,5%).

6.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на измерении оптической плотности образующегося в аммиачной среде комплекса трисульфосалицилата железа. В качестве комплексообразователя допускается применять о-фенантролин.

6.1.2. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Фотоэлектроколориметр.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66, разбавленная 1 : 9.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67, разбавленная 1 : 1.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478—68, 30%-ный раствор.

Аммоний виннокислый средний по ГОСТ 4951—71, 25%-ный раствор.

Железа окись по ГОСТ 4173—66, х. ч., стандартные растворы.

Основной стандартный раствор железа; готовят следующим образом: 0,1 г высушенной при 105—110° С окиси железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 50 мл разбавленной 1 : 1 соляной кислоты и, накрыв колбу стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до полного растворения, затем охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

1 мл основного стандартного раствора содержит 0,0001 г окиси железа.

Рабочий стандартный раствор железа; готовят следующим образом: отмеряют пипеткой 20 мл основного стандартного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 1 мл серной кислоты, разбавленной 1 : 9, и доводят водой до метки.

1 мл рабочего стандартного раствора железа содержит 0,00002 г окиси железа.

6.1.3. *Проведение анализа*

Для определения содержания окиси железа отбирают аликвотную часть 5—10 мл раствора III в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляют 2 мл 25%-ного виннокислого аммония, 15—20 мл раствора сульфосалициловой кислоты, раствор аммиака до появления устойчивой желтой окраски и еще 5 мл в избыток. Затем раствор охлаждают, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400—450 нм) в кювете с толщиной слоя 30 или 50 мм.

В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

Количество окиси железа находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 мл отмеряют аликвотные части рабочего стандартного раствора: 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 мл, что соответствует 0,00002; 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 г окиси железа. В каждую колбу прибавляют по 2 мл 25%-ного виннокислого аммония, по 15—20 мл раствора

сульфосалициловой кислоты, раствор аммиака до перехода окраски раствора в желтую и в избыток 5 мл. Растворы в колбах доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400—450 нм) в кювете с толщиной слоя 30—50 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям окиси железа строят калибровочный график.

6.1.4. *Подсчет результатов анализа*

6.1.4.1. Содержание окиси железа (X_5) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_5 = \frac{g \cdot 250 \cdot 100}{v \cdot G},$$

где

g — количество окиси железа, найденное по калибровочному графику, в г;

250 — общий объем исследуемого раствора в мл;

v — аликвотная часть раствора в мл;

G — навеска пробы в г.

6.1.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа — 0,10 абс.%.

6.2. Объемный комплексонометрический метод (при содержании окиси железа свыше 2,5%)

6.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на титровании железа раствором трилона Б при pH 1,5—2,0 в присутствии сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора.

6.2.2. *Реактивы и растворы*

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67, разбавленная 1 : 1 и 1 н раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—73, 40%-ный раствор.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478—68, 30%-ный водный раствор.

Железа окись по ГОСТ 4173—66, х. ч., стандартный раствор; готовят следующим образом: 1 г высушенной при 105—110° С в течение 1 ч окиси железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают стеклянным шариком и растворяют при нагревании на водяной бане. После охлаждения разбавляют раствор хлорного железа водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

1 мл стандартного раствора хлорного железа содержит 0,001 г окиси железа.

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

Установка титра раствора трилона Б по окиси железа.

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают 20 мл стандартного раствора железа, приливают 100 мл воды и 2—3 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор нагревают до 70—80° С, нейтрализуют аммиаком до изменения цвета бумажки конго (в растворе может появиться легкая муть), приливают 10 мл 1 н раствора соляной кислоты, несколько капель 30%-ного раствора сульфосалициловой кислоты в качестве индикатора и титруют красно-фиолетовый комплекс моносульфосалицилата железа раствором трилона Б до соломенно-желтой окраски раствора.

Титр трилона Б (T), выраженный в граммах окиси железа, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{20 \cdot 0{,}001}{V},$$

где

20 — объем стандартного раствора железа, взятый для титрования, в мл;

0,001 — титр стандартного раствора железа, выраженный в граммах окиси железа;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, в мл.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Индикаторная бумага конго.

6.2.3. *Проведение анализа*

Навеску пробы 0,5 г помещают в платиновый тигель № 10 или чашку, увлажняют водой, приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля нагревают на закрытой электрической плитке и выпаривают досуха до полного удаления паров серной кислоты.

К сухому остатку в тигле прибавляют 7—10 г пиросернокислого калия, смешивают и нагревают постепенно, сплавляют в муфельной печи при 800—850° С до получения прозрачного расплава. Остывший сплав переводят горячей водой, в которую добавлено 10 мл концентрированной соляной кислоты, в коническую колбу вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 100—150 мл, нагревают до 60—70° С и нейтрализуют 25%-ным раствором аммиака до изменения цвета бумаги конго, затем прибавляют 10 мл 1 н раствора соляной кислоты, несколько капель 30%-ного раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из красно-фиолетовой в соломенно-желтую.

6.2.4. *Подсчет результатов анализа*

6.2.4.1. Содержание окиси железа (X_6) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_6 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{G},$$

где

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, в мл;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в г/мл окиси железа;

G — навеска пробы в г.

6.2.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,20 абс.%.

Объемный комплексонометрический метод определения содержания железа является арбитражным.

6.3. Объемный титанометрический метод (при содержании окиси железа свыше 2,5%)

6.3.1. *Сущность метода*

Метод основан на восстановлении роданидного комплекса железа раствором закисной соли титана (сернокислой или солянокислой)

6.3.2. *Реактивы и растворы*

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—73, 40%-ный раствор.

Сернокислая закисная соль титана, 15%-ный раствор, разбавленный 1 : 10. На каждый литр разбавленного раствора закисной соли титана прибавляют по 10 мл концентрированной серной кислоты. Этот раствор хранят в среде водорода или углекислого газа (см. чертеж).

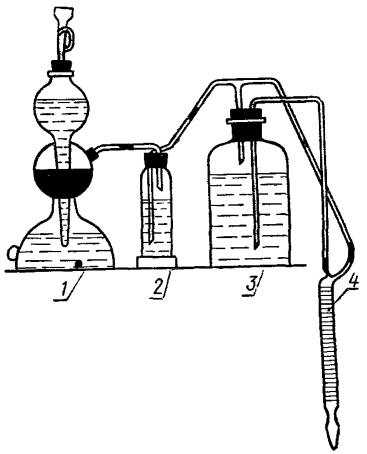
Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Калий роданистый по ГОСТ 4139—65, 10%-ный раствор.

Железа окись по ГОСТ 4173—66, х. ч., стандартный раствор; раствор хлорного железа готовят следующим образом: 1 г высушенной при 105—110° С в течение 1 ч окиси железа помещают в коническую колбу вместимостью 500 мл, приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты, закрывают стеклянным шариком и растворяют при нагревании на водяной бане. После охлаждения разбавляют раствор хлорного железа водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доводят до метки водой и перемешивают.

1 мл стандартного раствора хлорного железа содержит 0,001 г окиси железа.

Установка для хранения раствора



1 — аппарат Киппа; *2* — промывалка для газа с 5%-ным раствором сернокислого титана; *3* — бутыль с рабочим раствором; *4* — бюретка.

Раствор хлорного железа используют для ежедневной установки титра раствора сернокислой закисной соли титана.

Для определения титра раствора сернокислого титана отмеряют бюреткой 25 мл раствора хлорного железа в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 50—70 мл воды, 5 мл 10%-ного раствора роданистого калия, 0,3—0,5 г углекислого натрия и титруют при энергичном перемешивании раствором $Ti_2(SO_4)_3$ до исчезновения красной окраски.

Титр раствора сернокислого титана (T), выраженный в граммах окиси железа, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{25 \cdot 0{,}001}{V},$$

где

25 — объем раствора хлорного железа в мл;

0,001 — титр раствора хлорного железа, выраженный в г окиси железа;

V — объем раствора сернокислого титана, израсходованный на титрование, в мл.

6.3.3. *Проведение анализа*

Навеску пробы 0,5 г помещают в платиновый тигель № 100—10 или чашку, увлажняют водой, приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и 10 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля нагревают на закрытой электрической плитке и выпаривают досуха до полного удаления паров серной кислоты.

К сухому остатку в тигле прибавляют 7—10 г пиросернокислого калия, смешивают и, нагревая постепенно, сплавляют в муфельной печи при 800—850° С до получения прозрачного расплава. Остывший сплав переводят горячей водой с добавлением 10 мл концентрированной соляной кислоты в коническую колбу вместимостью 30 мл. После охлаждения в полученный раствор приливают 5 мл 10%-ного раствора роданистого калия, прибавляют 0,3—0,5 г углекислого натрия и титруют раствором сернокислого титана до исчезновения красной окраски.

6.3.4. *Подсчет результатов анализа*

6.3.4.1. Содержание окиси железа (X_7) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_7 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{G},$$

где

V — объем раствора сернокислого титана, израсходованный на титрование, в мл;

T — титр раствора сернокислого титана, выраженный в граммах окиси железа;

G — навеска пробы в г.

6.3.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,20 абс.%.

7. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ ТИТАНА

(при содержании двуокиси титана от 0,1 до 3,0%)

7.1. Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности окраски желтого комплекса титана с перекисью водорода.

7.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр.

Титана двуокись, ч. д. а., стандартный раствор сернокислого титана; готовят следующим образом: навеску двуокиси титана 0,5 г, предварительно прокаленную при 1000° С, сплавляют в платиновом тигле с 6—7 г пиросернокислого калия. После охлаждения сплав растворяют в 150 мл 10%-ного раствора серной кислоты при нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 мл,

доводят до метки 5%-ным раствором серной кислоты и перемешивают.

1 мл стандартного раствора сернокислого титана содержит 0,0002 г двуокиси титана.

Серная кислота по ГОСТ 4204—66, 10%-ный раствор.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 177—71, 3%-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—58.

7.3. Проведение анализа

Навеску пробы 0,2 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 4—5 г смеси углекислого натрия и буры в соотношении 1 : 1 и сплавляют в муфельной печи при 850—900° С в течение 3—5 мин. Сплав разлагают 5%-ным раствором серной кислоты, помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл (содержание двуокиси титана можно определять в 50 мл раствора III), прибавляют 2—3 капли ортофосфорной кислоты, 3 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, доводят до метки 5%-ным раствором серной кислоты и фотометрируют, используя в качестве раствора сравнения раствор контрольного опыта, содержащий в мерной колбе вместимостью 50 мл 25 мл раствора III и все используемые реактивы в соответствующих количествах, кроме перекиси водорода.

Количество двуокиси титана находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 мл отмеривают бюреткой 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 и 15,0 мл стандартного раствора титана, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0006; 0,0010; 0,0016; 0,0020; 0,0030 г двуокиси титана. В каждую колбу прибавляют по 2—3 капли ортофосфорной кислоты, по 3 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, доводят до метки 5%-ным раствором серной кислоты и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 400—450 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям окиси титана строят калибровочный график.

7.4. Подсчет результатов анализа

7.4.1. Содержание двуокиси титана (X_8) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_8 = \frac{g \cdot 100}{G} \text{ или } X_8 = \frac{g \cdot 250 \cdot 100}{50 \cdot G}$$

(при анализе аликвотной части раствора),

где

g — количество двуокиси титана, найденное по калибровочному графику, в г;

250 — исходный объем испытуемого раствора в мл;

50 — аликвотная часть испытуемого раствора в мл;

G — навеска пробы в г.

7.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,05 абс.% — при содержании окиси титана до 1,0%;

0,10 абс.% — при содержании окиси титана свыше 1,0%.

8. ОБЪЕМНЫЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

(при содержании окиси алюминия от 25 до 40%)

8.1. Сущность метода

В основу метода положено прямое комплексонометрическое определение содержания окиси алюминия после разрушения трилонатов алюминия и титана фтористым натрием с индикатором ПАН (допускается применять в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый с использованием в качестве титранта раствора уксуснокислого цинка).

8.2. Реактивы и растворы

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Натрий тетраборнокислый (бура) по ГОСТ 4199—66, безводный.

Смесь для сплавления, состоящая из двух частей по массе безводного углекислого натрия и одной части безводной буры.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67, разбавленная 1 : 3 и 1 н раствор.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478—68, 30%-ный раствор.

Индикатор ПАН [1-(2-пиридил-азо)-нафтол-2], 0,2%-ный спиртовой раствор.

Индикатор ксиленоловый оранжевый; готовят следующим образом: смешивают 0,1 г индикатора с 10 г хлористого натрия.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—66.

Цинк уксуснокислый по ГОСТ 5823—69, 0,05 н раствор; готовят следующим образом: 10,972 г реактива растворяют в воде, прибавляют 2 мл уксусной кислоты и доводят до 1 л водой.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—68, 0,1 н раствор; готовят следующим образом: 12,5 г сернокислой меди ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в воде, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты и доводят водой до 1000 мл.

Ацетатный буферный раствор pH 4,8—5,0; готовят следующим образом: 1 л 2 н раствора уксусной кислоты смешивают с 1 л раствора, содержащего 540 г трехводного уксуснокислого натрия.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—69, 2 н раствор.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—68, трехводный.

Перекись водорода (пергидроль) по ГОСТ 177—71, 3%-ный раствор

Стандартный раствор сернокислого титана; готовят, как указано в п. 7.2.

Стандартный раствор хлористого алюминия; готовят следующим образом: навеску 0,6500—0,6600 г особо чистого алюминия растворяют в 25 мл 50%-ного раствора едкого натра, нейтрализуют соляной кислотой и прибавляют ее в избыток 150 мл, затем доводят водой до 1 л.

Натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66, х. ч., 50%-ный раствор.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—66, 4%-ный раствор.

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

Установка титра раствора трилона Б по окиси алюминия

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают 10 мл стандартного раствора хлористого алюминия, приливают 70—100 мл воды, 2—3 мл соляной кислоты и 25 мл раствора трилона Б. Раствор в колбе нагревают до 70—80° С, нейтрализуют раствором аммиака до изменения цвета бумаги конго, приливают 10—15 мл ацетатного буферного раствора с pH 4,8—5,0, 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. В оттитрованный раствор приливают 30 мл 4%-ного раствора фтористого натрия и снова оттитровывают раствором сернокислой меди до перехода окраски из зеленой в сине-фиолетовую.

Титр проверяют по стандартному образцу № 55—а.

Титр раствора трилона Б (T), выраженный в г/мл окиси алюминия, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{10 \cdot T_0}{V \cdot K},$$

где

T_0 — титр стандартного раствора хлористого алюминия, выраженный в граммах окиси алюминия;

10 — объем стандартного раствора хлористого алюминия в мл;

V — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, в мл;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди устанавливают следующим образом: отмеривают бюреткой 10 мл 0,05 н раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 300 мл, приливают примерно 100 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, 5—7 капель индикатора ПАН и титруют раствором

сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в фиолетовую. Для оценки соотношения растворов проводят не менее трех титрований и берут среднее арифметическое значение объемов раствора сернокислой меди в миллилитрах, израсходованных на титрование.

Соотношение между растворами (K) вычисляют по формуле:

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

где

V — объем раствора трилона Б, взятый для установки соотношения, в мл;

V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, в мл.

Установка титра раствора трилона Б по двуокиси титана

В коническую колбу вместимостью 300 мл помещают 20 мл стандартного раствора титана, приливают 25 мл раствора трилона Б, 70—100 мл воды и далее проводят анализ, как указано при установке титра раствора трилона Б по окиси алюминия.

Титр раствора трилона Б (T_1), выраженный в граммах двуокиси титана, вычисляют по формуле:

$$T_1 = \frac{10 \cdot T}{V \cdot K},$$

где

T — титр стандартного раствора двуокиси титана;

10 — объем стандартного раствора двуокиси титана в мл;

V — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, в мл;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

8.3. Проведение анализа

Навеску пробы 0,5 г смешивают с 5—6 г смеси соды и буры и осторожно сплавляют в муфельной печи при 900—950° С, выдерживая сплав в течение 3—5 мин с момента расплавления.

Остывший сплав опускают в стакан, куда предварительно налито 100 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 3. После полного растворения сплава при нагревании раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят до метки водой и тщательно перемешивают (раствор IV).

Для определения содержания алюминия отбирают 50 мл раствора IV в коническую колбу вместимостью 300 мл, приливают 50 мл воды, 30 мл раствора трилона Б (при содержании алюминия до 30%) или 45 мл (при содержании алюминия свыше 30%), раствор нагревают до 70—80° С и нейтрализуют аммиаком из бюретки до переходного цвета бумаги конго, затем приливают 10—15 мл ацетатного буферного раствора, 5—7 капель индикатора ПАН и титру-

ют избыток раствора трилона Б сернокислой медью до перехода окраски из желто-зеленой в ярко-фиолетовую. После этого в раствор приливают 30 мл 4%-ного раствора фтористого натрия и кипятят в течение 3—4 мин.

Освободившийся трилон Б после разрушения его комплексов с алюминием и титаном титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из ярко-зеленой в сине-фиолетовую.

Для определения содержания двуокиси титана отбирают 50 мл раствора IV в мерную колбу вместимостью 100 мл.

Далее определение проводят, как указано в разд. 7.

8.4. Подсчет результатов анализа

8.4.1. Содержание окиси алюминия (X_9) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_9 = \left(\frac{V \cdot K \cdot 250}{v_1 \cdot G} - \frac{X_8}{100 \cdot T_1}\right) \cdot T \cdot 100,$$

где

V — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование раствора трилона Б, освободившегося после разрушения комплексов с алюминием и титаном, в мл;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди;

X_8 — содержание двуокиси титана в пробе в %;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах окиси алюминия;

v_1 — аликвотная часть раствора в мл;

250 — исходный объем раствора в мл;

T_1 — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах двуокиси титана;

G — навеска пробы в г.

Объемный метод определения содержания окиси алюминия является арбитражным.

8.4.2. Содержание окиси алюминия (X_{10}) в процентах можно вычислить по разности:

$$X_{10} = X_4 - (X_5,\ X_6,\ X_7 + X_8),$$

где

X_4 — содержание суммы окисей железа, алюминия и двуокиси титана в %;

X_5, X_6, X_7 — содержание окиси железа в %;

X_8 — содержание двуокиси титана в %.

8.4.3. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,20 абс.% — при содержании окиси алюминия до 28%;

0,50 абс.% — при содержании алюминия свыше 28%.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

9.1. Объемный перманганатометрический метод (при содержании окиси кальция от 0,5 до 3,5%)

9.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на осаждении кальция в виде щавелевокислой соли с последующим растворением ее в серной кислоте и титровании образовавшейся щавелевой кислоты перманганатом калия.

9.1.2. *Реактивы и растворы*

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—67, насыщенный раствор.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66, 5%-ный раствор.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 4527—65, 0,1 н раствор; готовят следующим образом: 3,16 г марганцовокислого калия растворяют в 1 л воды и выдерживают в склянке из темного стекла не менее пяти суток. Отстоявшийся раствор осторожно сливают в другую склянку из темного стекла.

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по стандартному раствору щавелевой кислоты в условиях проведения анализа.

Стандартный 0,1 н раствор щавелевой кислоты готовят из фиксанала.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Метиловый оранжевый индикатор 0,1%-ный водный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

9.1.3. *Проведение анализа*

Фильтрат, полученный после выделения аммиаком суммы полуторных окислов (раствор II), подкисляют соляной кислотой по метиловому оранжевому, выпаривают примерно до 150 мл, доводят раствор до кипения и приливают при перемешивании 20—25 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония, затем нейтрализуют аммиаком до желтого цвета раствора, кипятят 1—2 мин, выдерживают в теплом месте примерно 2—3 ч. Выпавший осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 8—10 раз водой. Затем проверяют на полноту отмывания ионов щавелевой кислоты в промывных водах следующим образом: в пробирку отбирают примерно 2 мл фильтрата, добавляют 2—3 капли серной кислоты, каплю 0,1 н раствора марганцовокислого калия и нагревают до 70—80° С. Если ионы отмыты полностью, то раствор должен остаться розовым. Фильтрат после отделения кальция сохраняют для определения содержания окиси магния (раствор V).

Фильтр с промытым осадком помещают в стакан, в котором велось осаждение и в который предварительно налито 100 мл 5%-ного раствора серной кислоты, нагревают содержимое стакана до 80° С

и титруют 0,1 н раствором марганцовокислого калия до неисчезающей в течение 1 мин розовой окраски.

9.1.4. *Подсчет результатов анализа*

9.1.4.1. Содержание окиси кальция (X_{11}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{11}=\frac{V \cdot T \cdot 100}{G},$$

где

V — объем 0,1 н раствора марганцовокислого калия в мл;

T — титр 0,1 н раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах окиси кальция;

G — навеска пробы в г.

9.1.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,15 абс.% — при содержании окиси кальция до 1,0%;

0,20 абс.% — при содержании окиси кальция свыше 1,0%.

Объемный перманганатометрический метод определения содержания окиси кальция является арбитражным.

9.2. Объемный комплексонометрический метод (метод соответствует рекомендации СЭВ по стандартизации РС 598—66)

9.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на определении в фильтрате после определения гидроокисей содержания окиси кальция комплексонометрическим методом с индикатором флуорексоном при pH 12.

9.2.2. *Реактивы и растворы*

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

Титр устанавливают по раствору хлористого кальция, приготовленному из точной навески углекислого кальция.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Индикаторная смесь; готовят следующим образом: 0,1 г флуорексона растирают с 10 г хлористого натрия.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—66.

Малахитовый зеленый, индикатор, 0,2%-ный спиртовой раствор.

Калия гидрат окиси (кали едкое) по ГОСТ 4203—65, 20%-ный раствор.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—66, 0,1 н раствор.

9.2.3. *Проведение анализа*

Аликвотную часть раствора II (п. 5.3.), соответствующую навеске 0,2 г, помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 150 мл, вводят несколько капель 0,2%-ного спиртового раствора индикатора малахитового зеленого и прибавляют 20%-ный раствор едкого кали до обесцвечивания раствора. Затем добавляют еще 5,0—6,0 мл раствора едкого кали (pH 12,0—

13,0), 0,10—0,15 г сухой индикаторной смеси и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из флуоресцирующей зелено-голубой в розовую.

9.2.4. *Подсчет результатов анализа*

Содержание окиси кальция (X_{12}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{12}=\frac{V \cdot T \cdot 100}{G},$$

где

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, в мл;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах окиси кальция;

G — навеска пробы в г.

10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

10.1. Объемный комплексонометрический метод с индикатором ПАН (при содержании окиси магния до 1,0%)

10.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на осаждении магния в виде магнийаммонийфосфата, последующем растворении его в соляной кислоте и обратном комплексонометрическом титровании с индикатором ПАН.

10.1.2. *Реактивы и растворы*

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772—74, 10%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25 и 2,5%-ные растворы.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67, разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—68, 0,1 н раствор; готовят следующим образом: 12,5 г сернокислой меди растворяют в воде, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты и доводят водой до 1000 мл.

Индикаторная бумага конго.

Индикатор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 0,2%-ный спиртовой раствор.

Аммиачный буферный раствор с pH 10; готовят следующим образом: 67,5 г хлористого аммония растворяют в воде, приливают 570 мл 25%-ного водного раствора аммиака и доводят водой до 1000 мл.

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор; готовят следующим образом: 9,3 г трилона Б растворяют в 1000 мл воды.

Магний сернокислый по ГОСТ 4523—67, фиксанал.

Стандартный раствор сернокислого магния готовят из 0,1 н фиксанала сернокислого магния. Титр этого раствора по окиси магния равен 0,002016 г/мл.

Установка титра раствора трилона Б по окиси магния.

В коническую колбу вместимостью 300 мл отбирают пипеткой 10 мл 0,1 н раствора сернокислого магния, приливают примерно 100 мл воды, 30—35 мл раствора трилона Б, 10 мл аммиачного буферного раствора и 5—7 капель 0,2%-ного спиртового раствора ПАН. Избыток раствора трилона Б оттитровывают 0,1 н раствором сернокислой меди до перехода цвета раствора из желто-зеленого в фиолетовый. Для установки титра раствора трилона Б по окиси магния проводят не менее трех титрований.

Титр раствора трилона Б (T), выраженный в г/мл окиси магния, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{T_0 \cdot V}{V_1 - K \cdot V_2},$$

где

T_0 — титр стандартного раствора сернокислого магния, выраженный в г/мл окиси магния;

V — объем стандартного 0,1 н раствора сернокислого магния, взятый для установки титра раствора трилона Б, в мл;

V_1 — объем раствора трилона Б в мл;

V_2 — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование избытка раствора трилона Б, в мл;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

Установка соотношения между растворами трилона Б и сернокислой меди

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди устанавливают следующим образом: отмеряют бюреткой 10 мл 0,05 н раствора трилона Б в коническую колбу вместимостью 300 мл, приливают примерно 100 мл воды, 10 мл аммиачного буферного раствора, 5—7 капель индикатора ПАН и титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в фиолетовую. Для оценки соотношения растворов проводят не менее трех титрований и берут среднее арифметическое значение объемов раствора сернокислой меди в миллилитрах, израсходованных на титрование.

Соотношение между этими растворами (K) вычисляют по формуле:

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

где

V — объем раствора трилона Б, взятый для установки соотношения, в мл;

V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, в мл.

10.1.3. *Проведение анализа*

Фильтрат после выделения окиси кальция (раствор V) подкисляют по метиловому красному, выпаривают до 120—150 мл, приливают 15—20 мл 10%-ного раствора двузамещенного фосфорно-кислого аммония и постепенно вводят при перемешивании 25%-ный раствор аммиака до изменения окраски раствора в желтый цвет. Затем добавляют избыток аммиака по 20 мл на каждые 100 мл анализируемого раствора, тщательно перемешивают и оставляют на 12— 15 ч.

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» диаметром 11 см и промывают стенки стакана и осадок 4—5 раз 2,5%-ным раствором аммиака.

В стакан, в котором проводилось осаждение магния, приливают 10—15 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, нагревают до кипения и этим раствором растворяют осадок на фильтре, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 300 мл. Стакан и фильтр промывают горячей водой 8—10 раз.

К полученному раствору приливают 15—20 мл 0,05 н раствора трилона Б, нейтрализуют аммиаком по бумаге конго до изменения окраски бумаги конго в красный цвет, приливают 10—15 мл аммиачного буферного раствора с pH 10 и 5—7 капель раствора индикатора ПАН. Избыток раствора трилона Б оттитровывают 0,1 н раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желтозеленой в сине-фиолетовую.

10.1.4. *Подсчет результатов анализа*

10.1.4.1. Содержание окиси магния (X_{13}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{13}=\frac{(V-K\cdot V_1)\cdot T\cdot 100}{G},$$

где

V — объем прилитого раствора трилона Б в мл;

V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, в мл;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах окиси магния;

G — навеска пробы в г.

10.1.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,10 абс.%.

Объемный комплексонометрический метод определения содержания окиси магния является арбитражным.

10.2. Объемный метод с индикатором метиловым синим (метод соответствует рекомендации СЭВ по стандартизации РС 598—66)

10.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на определении суммы кальция и магния титрованием раствором трилона Б с индикатором метилтимоловым синим или тимолфталексоном в аликвотной части раствора после отделения полуторных окислов.

Содержание окиси магния рассчитывают по разности.

10.2.2. *Реактивы и растворы*

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

Титр раствора трилона Б по окиси магния устанавливают по фиксаналу сернокислого магния.

Индикаторная смесь; готовят следующим образом: 0,1 г индикатора метилтимолового синего растирают с 100 г хлористого натрия или 0,1 г тимолфталексона растирают с 100 г хлористого калия.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—66.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—69.

Магний сернокислый по ГОСТ 4523—67, фиксанал.

Аммиачный буферный раствор с pH 10, готовят, как указано в п. 10.1.2.

10.2.3. *Проведение анализа*

Для определения содержания окиси магния отбирают аликвотную часть раствора II (п. 5.3), отвечающую навеске 0,2 г, помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 150 мл, приливают 10—15 мл аммиачного буферного раствора, 0,10—0,15 г индикаторной смеси и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из голубой в бесцветную.

10.2.4. *Подсчет результатов анализа*

10.2.4.1. Содержание окиси магния (X_{14}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{14}=\frac{(V_0-V)\cdot T\cdot 100}{G},$$

где

V_0 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы окислов кальция и магния, в мл;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование кальция (п. 9.2.4), в мл;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в г окиси магния;

G — навеска пробы, взятая для титрования, в г.

10.2.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа 0,10 абс.%.

11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЕЙ НАТРИЯ И КАЛИЯ

11.1. Пламенно фотометрический метод (при содержании окисей натрия и калия от 0,1 до 2,5%)

11.1.1. *Сущность метода*

Метод основан на определении содержания окисей натрия и калия на пламенном фотометре после предварительного удаления двуокиси кремния фтористоводородной кислотой и переведении соединений натрия и калия в сернокислые соли.

11.1.2. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Пламенный фотометр типа ППФ-УНИИЗ или любого другого типа.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—67, насыщенный раствор.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166—66, х. ч.

Калий сернокислый по ГОСТ 4145—74, х. ч.

11.1.3. *Проведение анализа*

Навеску пробы 0,5—1,0 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 0,5 мл серной кислоты, 10—15 мл фтористоводородной кислоты и отгоняют кремниевую кислоту в виде SiF_4 при нагревании раствора на закрытой электроплитке и частом перемешивании.

Сухой остаток прокаливают в муфельной печи при 700—800° С в течение 5—10 мин. Остаток в чашке обрабатывают горячей водой, приливают 25%-ный раствор аммиака до появления легкого запаха. Осадок отфильтровывают, собирая фильтрат в стакан. Осадок на фильтре отмывают 5—6 раз горячей водой. Фильтрат нагревают до кипения, приливают 15—20 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и оставляют на 1,5 ч в теплом месте.

Раствор вместе с осадком после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр. Первые порции фильтрата отбрасывают. Аликвотную часть раствора 30 мл используют для определения содержания окисей натрия и калия на пламенном фотометре. Содержание окисей натрия и калия находят по калибровочным графикам, построенным по стандартным образцам.

Построение калибровочных графиков

Для определения содержания окиси натрия калибровочный график строят по стандартному образцу глинозема № 198.

Две навески глинозема по 2,0 г помещают в платиновые чашки, смачивают водой, приливают 0,5 мл серной кислоты, 10—15 мл

фтористоводородной кислоты и отгоняют кремниевую кислоту в виде SiF_4, нагревая раствор на закрытой электроплитке. Сухой остаток прокаливают при 700—800° С в течение 5—10 мин. Остатки в чашке обрабатывают горячей водой, приливают раствор аммиака до появления слабого запаха. Осадки отфильтровывают. Фильтраты собирают в стаканы. Затем фильтраты охлаждают и переводят в мерные колбы вместимостью 200 мл.

1 мл полученных стандартных растворов содержит 0,064 мг окиси натрия.

В мерные колбы вместимостью по 100 мл отбирают следующие аликвотные части раствора: 3,0; 5,0; 10,0; 20,0; 50,0; 75,0 и 100,0 мл, доводят водой до метки (кроме последней) и перемешивают. Производят измерения на пламенном фотометре. По полученным значениям n (число делений на шкале гальванометра) и значениям взятых концентраций (C) в миллиграммах строят калибровочный график логарифмической зависимости в координатах $\lg n$: $\lg C$.

Для определения содержания окиси калия калибровочный график строят по стандартному образцу шамотных пробок № 55[а].

Стандартный раствор по окиси калия готовят из стандартного образца шамотных пробок № 55[а] следующим образом: навеску образца 2 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 0,5 мл серной кислоты, 10—15 мл фтористоводородной кислоты и отгоняют кремневую кислоту. Сухой остаток прокаливают при 700—800° С в течение 5—10 мин, обрабатывают его горячей водой, прибавляют аммиак до появления слабого запаха и отфильтровывают. Фильтрат собирают в стакан, нагревают до кипения, приливают 15—20 мл насыщенного раствора щавелевокислого аммония и оставляют в теплом месте на 1,5 ч, затем охлаждают и осадок вместе с раствором переводят в мерную колбу вместимостью 200 мл.

1 мл полученного раствора содержит 0,25 мг окиси калия.

В мерные колбы вместимостью по 100 мл отбирают после предварительного фильтрования через сухой фильтр следующие аликвотные части раствора: 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 25,0; 35,0; 40,0 мл, доводят водой до метки и перемешивают.

Производят измерения на пламенном фотометре. По полученным значениям n (число делений шкалы гальванометра) и значениям взятых концентраций (C) в миллиграммах строят калибровочный график логарифмической зависимости в координатах $\lg n$: $\lg C$.

11.1.4. *Подсчет результатов анализа*

11.1.4.1. Содержание окиси натрия или окиси калия (X_{15}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{15}=\frac{g\cdot 100}{G\cdot 1000},$$

где

g — количество окиси натрия (или окиси калия), найденное по калибровочному графику, в мг;

G — навеска пробы в г.

11.1.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать:

0,05 абс.% — при содержании окиси натрия (или калия) до 1,0%;

0,10 абс.% — при содержании окиси натрия (или калия) свыше 1,0%.

11.2. Пламенно фотометрический метод (метод соответствует рекомендации СЭВ по стандартизации РС 244—64)

11.2.1. *Сущность метода*

Метод основан на предварительном удалении двуокиси кремния из анлизируемой пробы, последующем переводе соединений натрия и калия в солянокислый раствор и определении этих окислов пламеннофотометрическим методом при помощи спектрального фильтра на длине волн 589 нм (для натрия) и 768 нм (для калия).

11.2.2. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Пламенный фотометр.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—66.

Алюминий азотнокислый по ГОСТ 3757—65.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—66.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—69.

Железа окись по ГОСТ 4173—66, х.ч.

Хлористонатриевый — хлористокалиевый стандартный раствор; готовят следующим образом: отвешивают 0,2829 г хлористого натрия и 1,5835 г хлористого калия, предварительно высушенных в течение 2 ч при 110±5° С, растворяют в воде, переводят в колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки.

1 мл полученного раствора содержит 0,3 мг окиси натрия и 2,0 мг окиси калия.

Стандартный раствор азотнокислого алюминия; готовят следующим образом: 37,0 г азотнокислого алюминия растворяют в 100 мл воды и 15 мл соляной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят водой до метки.

1 мл этого раствора содержит около 10 мг окиси алюминия.

Стандартный раствор хлористого кальция; готовят следующим образом: 0,893 г карбоната кальция, предварительно высушенного в течение 2 ч при 110±5° С, растворяют в 200 мл воды и 10 мл соляной кислоты, кипятят до удаления CO_2, и после охлаждения переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл.

1 мл этого раствора содержит около 1 мг окиси кальция.

Стандартный раствор хлорного железа; готовят следующим образом: 1,25 г окиси железа после предварительного высушивания в течение 2 ч при 110±5° С растворяют при нагревании в 100 мл воды и 20 мл соляной кислоты. После охлаждения полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят до метки водой.

1 мл этого раствора содержит около 2,5 мг окиси железа.

11.2.3. *Проведение анализа*

Навеску пробы 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 0,5 мл серной кислоты, 10—15 мл фтористоводородной кислоты и медленно выпаривают на песчаной бане примерно в течение 1 ч (если в пробе содержатся органические вещества или свободный углерод, то навеску пробы предварительно прогревают при 600±20° С). Выпаривание продолжают до прекращения выделения паров серной кислоты. Для полного удаления серной кислоты остаток прогревают, быстро продвигая чашку над пламенем газовой горелки. Необходимо следить за тем, чтобы температура не поднималась слишком высоко, так как при этом могут образоваться труднорастворимые соли.

После охлаждения остаток растворяют в 2 мл соляной кислоты и около 20 мл воды при умеренном нагреве на песчаной бане. Нагревание продолжают до образования прозрачного раствора. Если помутнение не исчезнет при длительном нагревании, то раствор фильтруют.

Прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят водой до метки и перемешивают. Полученный раствор измеряют на пламенном фотометре так же, как при построении калибровочных графиков. Содержание окиси натрия или окиси калия в 100 мл отсчитывают по калибровочному графику. Полученную величину умножают на 0,2 и получают процентное содержание окиси натрия или окиси калия в пробе. Допускается проведение измерений по методу «ограничивающих растворов». В этом случае сначала определяют показание шкалы гальванометра, затем показания двух градуировочных растворов, в одном из которых содержится меньшее, а в другом — большее количество окиси натрия или калия, чем в испытуемом растворе. Строят график по точкам, соответствующим показаниям двух примененных градуировочных растворов. Отложив на оси ординат показание шкалы гальванометра для испытуемого раствора, определяют по оси абсцисс его концентрацию.

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочных графиков готовят смесь градуировочных растворов и один контрольный раствор, которые кроме хлористого натрия, хлористого калия и соляной кислоты, содержат

еще в растворенном виде окислы алюминия, кальция и железа в количествах, соответствующих среднему составу анализируемых материалов. Если конструкция прибора предусматривает возможность применения компенсационного метода исключения ошибок из-за присутствия в растворе ионов кальция, то допускается изготовлять градуировочные растворы без хлористого кальция для материалов с содержанием окиси алюминия от 20 до 40%, окиси железа до 5%, окиси кальция до 2% (типа шамотного кирпича). Эти семь градуировочных растворов и контрольный раствор изготовляют, приливая стандартные растворы в мерные колбы вместимостью 10 мл в количествах, указанных в табл. 2, и разбавляя водой до метки.

Таблица 2

Номер градуировочного раствора	Стандартные растворы, мл				Соляная кислота, мл	Содержание в 100 мл градуировочных растворов	
	хлористо-натриевый, хлористо-калиевый	азотно-кислого алюминия	хлористого кальция	хлорного железа		окиси натрия, мг	окиси калия, мг
Контрольный раствор	10,00	15	10	10	1	3,000	20,000
1	1,25	15	10	10	1	0,375	2,500
2	2,50	15	10	10	1	0,750	5,000
3	3,75	15	10	10	1	1,125	7,500
4	5,00	15	10	10	1	1,500	10,000
5	6,25	15	10	10	1	1,875	12,500
6	7,50	15	10	10	1	2,250	15,000
7	8,75	15	10	10	1	2,625	17,500

Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых сосудах.

После настройки пламенного фотометра распыляют контрольный раствор и при этом диафрагмируют фотометр так, чтобы показания гальванометра соответствовали всей шкале или ее определенной части. При проверке водой гальванометр должен иметь нулевое показание. Затем последовательно распыляют соответствующие градуировочные растворы и регистрируют соответствующие показания гальванометра. Для каждого раствора производят три измерения. По средним значениям этих измерений строят кривую, откладывая по оси ординат показания шкалы гальванометра, а по оси абсцисс — содержание в 100 мл окиси натрия или калия в миллиграммах.

Перед началом работы калибровочный график проверяют по одному или больше градуировочным растворам.

11.2.4. *Подсчет результатов анализа*

Содержание окиси натрия или окиси калия (X_{16}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{16}=\frac{g \cdot 100}{G \cdot 1000},$$

где

g — количество окиси натрия (или окиси калия), найденное по калибровочному графику, в мг;

G — навеска пробы в г.

12. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ

(при содержании серы до 1,0%)

12.1. Сущность метода

Метод основан на определении содержания общей серы после осаждения ее из раствора хлористым барием в виде сернокислого бария.

12.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Барий хлористый по ГОСТ 4108—72, 10%-ный раствор.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 1%-ный раствор.

Калий азотнокислый по ГОСТ 3761—72.

12.3. Проведение анализа

Навеску пробы 0,5 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 5—7 г безводного углекислого натрия с добавлением 0,1 г азотнокислого калия и, постепенно повышая температуру до 950—1000° С, сплавляют в муфельной печи. Сплав охлаждают, переводят в стакан, накрывают стакан часовым стеклом, приливают 10—15 мл соляной кислоты и 50 мл воды.

После растворения сплава нагревают содержимое стакана до 70—80° С и приливают 25%-ный раствор аммиака до появления слабого запаха. Осадок отфильтровывают на фильтр «красная лента». Фильтрат собирают в стакан. Осадок на фильтре промывают 7—8 раз горячей водой. Фильтрат нагревают до кипения, приливают 1—2 мл соляной кислоты, 10—15 мл 10%-ного раствора хлористого бария, кипятят несколько минут и оставляют на 10—12 ч. Параллельно с проведением анализа ведут определение контрольного опыта.

Осадок сернокислого бария отфильтровывают на фильтр «синяя лента», промывают его горячей водой до удаления ионов хлора (отсутствует реакция с азотнокислым серебром).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, озоляют и прокаливают при 850—900° С в течение 40 мин. Прокаливание повторяют (по 10 мин) до постоянной массы.

12.4. Подсчет результатов анализа

12.4.1. Содержание общей серы в пересчете на SO_3 (X_{17}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{17}=\frac{g \cdot 0{,}343 \cdot 100}{G},$$

где

g — масса осадка сульфата бария с учетом массы сульфата бария в контрольном опыте в г;

0,343 — коэффициент пересчета сульфата бария на SO_3;

G — навеска пробы в г.

12.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,15 абс.%.

13. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

(при содержании закиси марганца до 1%)

13.1. Сущность метода

Метод основан на окислении марганца в кислой среде надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра. Оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют на фотоэлектроколориметре. Содержание закиси марганца находят по калибровочному графику.

13.2. Реактивы и растворы

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73, 40%-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4204—66.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—58.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 5.1057—71.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—63, 1%-ный раствор.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—67 (для приготовления стандартного раствора 3,1446 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ растворяют в воде и доводят до 1000 мл. Отбирают 100 мл полученного раствора и снова разбавляют водой до 1000 мл).

1 мл стандартного раствора содержит 0,0001 г закиси марганца.

13.3. Проведение анализа

В платиновую чашку помещают 0,5 г пробы, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 5—6 капель азотной кислоты, 5—10 мл фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают до появления бурых паров окислов азота.

Остаток растворяют в воде, переводят в стакан, подкисляют 10 мл азотной кислоты и 5 мл ортофосфорной кислоты, затем прибавляют 5 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра и 1—2 г надсернокислого аммония. Раствор нагревают до кипения и кипятят до возникновения устойчивой розовой окраски.

После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 540—570 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм.

Содержание закиси марганца находят по калибровочному графику.

Построение калибровочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 мл отбирают аликвотные части стандартного раствора марганца: 5,0; 10,0; 15,0; 25,0; 40,0; 50,0 мл, что соответствует 0,0005; 0,0010; 0,0015; 0,0025; 0,0040; 0,0050 г закиси марганца, прибавляют по 10 мл азотной кислоты, по 5 мл ортофосфорной кислоты, по 5 мл 1%-ного раствора азотнокислого серебра и 1—2 г надсернокислого аммония. Раствор нагревают до кипения и кипятят до возникновения устойчивой розовой окраски, затем охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 540—570 нм) в кювете с толщиной слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям закиси марганца строят калибровочный график.

13.4. Подсчет результатов анализа

13.4.1. Содержание закиси марганца (X_{18}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{18}=\frac{g\cdot 100}{G},$$

где:

g — количество закиси марганца, найденное по калибровочному графику, в г;

G — навеска пробы в г.

13.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,10 абс.%.

14. ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ В КВАРЦИТЕ

(при содержании кремния свыше 95%)

14.1. Сущность метода

Метод основан на отгонке двуокиси кремния в виде SiF_4 при разложении пробы щавелевой и фтористоводородной кислотами.

14.2. Реактивы и растворы

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73, 40%-ный раствор.

Кислота щавелевая по ГОСТ 5873—68 и насыщенный раствор.

14.3. Проведение анализа

В платиновый тигель, доведенный до постоянной массы, помещают навеску пробы 0,5 г, прибавляют 0,2—0,3 г щавелевой кислоты и 10 мл 40%-ного раствора фтористоводородной кислоты.

Тигель ставят на закрытую электроплитку со слабым нагревом. Когда выпарится почти вся жидкость (стенки тигля покрываются белым рыхлым налетом), в тигель добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 1 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты и снова выпаривают досуха, затем сухой остаток прокаливают в муфельной печи при 1000—1100° С в течение 10—15 мин, охлаждают тигель в эксикаторе и взвешивают.

14.4. Подсчет результатов анализа

14.4.1. Содержание двуокиси кремния в пробе (X_{19}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{19} = \frac{(g - g_1) \cdot 100}{G} - X_1,$$

где

g — масса тигля с навеской пробы в г;

g_1 — масса тигля с сухим остатком в г;

G — навеска в г;

X_1 — значение потери при прокаливании в %.

14.4.2. Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа не должны превышать 0,60 абс.%.

15. ОБЪЕМНЫЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ В ДИНАСОВЫХ ИЗДЕЛИЯХ

15.1. Сущность метода

Метод основан на определении содержания окиси кальция комплексонометрическим методом с индикатором кислотным хромтемносиним.

15.2. Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204—66.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—73.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и 1 н раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, 25%-ный раствор.

Трилон Б (комплексон III, двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты) по ГОСТ 10652—73, 0,05 н раствор.

Титр раствора трилона Б (T), выраженный в граммах окиси кальция, устанавливают по 0,1 н раствору хлористого кальция, приготовленному из карбоната кальция. Для установки титра раствора трилона Б по окиси кальция отбирают 10 мл 0,1 н раствора хлористого кальция в коническую колбу вместимостью 300 мл, прибавляют 100 мл воды, 15 мл 20%-ного раствора едкого кали, 0,10—0,15 г индикаторной смеси кислотного хромтемносинего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой в сине-сиреневую. Титр раствора трилона Б (T) по окиси кальция вычисляют по формуле:

$$T = \frac{v \cdot T_0}{v_1},$$

где

v_1 — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, в мл;

T_0 — титр 0,1 н раствора хлористого кальция, рассчитанный по точной навеске;

v — количество раствора хлористого кальция, взятое для титрования, в мл.

Индикаторная бумага «конго».

Калия гидрат окиси (кали едкое) по ГОСТ 4203—65, 20%-ный раствор.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 3761—72, 2%-ный раствор.

Уротропин фармакопейный, 30%-ный раствор.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—66 (для приготовления 0,1 н раствора хлористого кальция).

Индикатор кислотный хром темносиний; готовят следующим образом: 1 г индикатора растирают в фарфоровой ступке с 100 г хлористого калия.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—69.

15.3. Проведение анализа

Навеску пробы 1,0 г помещают в платиновый тигель, смачивают несколькими каплями воды, приливают 0,5 мл серной кислоты и 10 мл фтористоводородной кислоты и, слабо нагревая на закрытой электроплитке и часто перемешивая, отгоняют двуокись кремния в виде SiF_4. Сухой остаток прокаливают в муфельной печи при 400—500° С до полного удаления серной кислоты, смешивают с 4—5 г пиросульфата калия и сплавляют в муфельной печи до получения прозрачного расплава.

Раствор нейтрализуют аммиаком до изменения цвета бумаги конго, приливают 10—15 мл 30%-ного раствора уротропина и прогревают раствор с выпавшим осадком в течение 10—15 мин при температуре не выше 80° С.

Осадок отфильтровывают на фильтр и промывают его 5—6 раз горячим 2%-ным раствором азотнокислого аммония.

Фильтрат после отделения полуторных окислов помещают в коническую колбу вместимостью 300 мл и используют для комплексонометрического определения кальция. С этой целью прибавляют к нему 15 мл 20%-ного раствора едкого кали, 0,10—0,15 г индикаторной смеси хрома темносинего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в сине-сиреневую.

15.4. Подсчет результатов анализа

Содержание окиси кальция (X_{20}) в процентах вычисляют по формуле:

$$X_{20}=\frac{v \cdot T \cdot 100}{G},$$

где

v — количество раствора трилона Б, израсходованное на титрование, в мл;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах окиси кальция;

G — навеска пробы в г.

Замена

ГОСТ 177—71 введен взамен ГОСТ 177—55.
ГОСТ 3761—72 введен взамен ГОСТ 3761—65.
ГОСТ 3765—72 введен взамен ГОСТ 3765—64.
ГОСТ 3766—64 отменен.
ГОСТ 3772—74 введен взамен ГОСТ 3772—64.
ГОСТ 3773—72 введен взамен ГОСТ 3773—66.
ГОСТ 4108—72 введен взамен ГОСТ 4108—65.
ГОСТ 4145—74 введен взамен ГОСТ 4145—65.
ГОСТ 10484—73 введен взамен ГОСТ 10484—63.
ГОСТ 10652—73 введен взамен ГОСТ 10652—63.

Огнеупоры и огнеупорные изделия

Редактор *С. Г. Вилькина*
Переплет художника *А. М. Поташева*
Технический редактор *В. Н. Малькова*
Корректоры *Г. М. Фролова* и *Т. А. Камнева*

Сдано в набор 29.03.74 Подп. в печ. 27.01.75
Формат издания 60×90¹/₁₆ Бумага тип. № 3 42 п. л. 36,5 уч.-изд. л.
Тир. 40 000 (2-й завод 20 001—40 000) Изд. № 3638/02 Цена 1 р. 94 к.

Издательство стандартов. Москва, Д-22, Новопресненский пер., 3

Великолукская городская типография управления издательств, полиграфии и книжной торговли Псковского облисполкома, г. Великие Луки, Половская, 13. Зак. 505

gost.e-ecolog.ru