Группа И29

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

Методы определения окиси магния

ГОСТ 13997.9—84

Zirconium containing refractory materials and products.
Methods for determination of magnesium oxide

МКС 81.080
ОКСТУ 1509

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения окиси магния в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих: метод обратного комплексонометрического титрования с использованием индикатора ПАН (при массовой доле окиси магния от 0,2 до 10 %); атомно-абсорбционный метод определения окиси магния (при массовой доле окиси магния от 0,2 до 5 %); прямой комплексонометрический метод определения окиси магния (при массовой доле окиси магния до 1 %, свыше 2 %) в материалах и изделиях огнеупорных с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4431—83 в части комплексонометрического метода определения окиси магния в огнеупорных материалах и изделиях, с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на обратном комплексонометрическом титровании суммы окисей кальция и магния с индикатором ПАН при pH 10 в растворе после отделения циркония (гафния), титана, алюминия и железа уротропином. Массовую долю окиси магния вычисляют по разности суммы массовых долей окислов кальция и магния и массовой доли окиси кальция.

2.2. Реактивы и растворы

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

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации эквивалента меди сернокислой 0,05 моль/дм^3: 12,5 г сернокислой меди растворяют в воде, приливают 2 см^3 серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 и доводят водой до 1000 см^3.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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

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

Раствор аммиачный буферный pH 10: 67,5 г хлористого аммония растворяют в воде, приливают 570 см^3 раствора аммиака с массовой долей, равной 25 %, и доводят водой до 1000 см^3.

Уротропин (гексаметилентетрамин), растворы с массовой долей 30 и 1 %.

Магний сернокислый по ГОСТ 4523, х. ч.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Стандартный раствор сернокислого магния с молярной концентрацией сернокислого магния 0,05 моль/дм^3: 12,3235 г сернокислого магния растворяют в воде и переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3.

Стандартный раствор сернокислого магния с массовой концентрацией окиси магния (C) 0,002015 г/см^3.

Устанавливают соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди: отмеряют бюреткой 10 см^3 трилона Б в коническую колбу вместимостью 300 см^3, прибавляют примерно 100 см^3 воды, 15—20 см^3 аммиачного буферного раствора с pH 10, 5—7 капель индикатора ПАН и титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

Для оценки соотношения растворов проводят не менее трех титрований и берут среднее арифметическое значение объемов раствора сернокислой меди, израсходованных на титрование.

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди (K) рассчитывают по формуле

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

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

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

2.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния

В коническую колбу вместимостью 300 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 стандартного раствора сернокислого магния, приливают примерно 100 см^3 воды, 35 см^3 трилона Б, 10—15 см^3 аммиачного буферного раствора с pH 10 и 5—7 капель спиртового раствора индикатора ПАН. Избыток раствора трилона Б оттитровывают 0,05 моль/дм^3 раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Для установки массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния проводят не менее трех титрований.

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

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

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

10 — объем стандартного раствора сернокислого магния, взятый для титрования, см^3;

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

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

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

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

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Отбирают аликвотную часть, равную 50 см^3 от раствора 1 по ГОСТ 13997.3, разд. 2 (или сплавляют 0,2 г материала при массовой доле окиси магния менее 0,2 %), в стакан вместимостью 250—300 см^3, приливают 2 г хлористого аммония, нейтрализуют раствором аммиака до сиреневого цвета бумаги конго, приливают 20 см^3 раствора уротропина с массовой концентрацией 30 % и оставляют на 10 мин на закрытой электрической плитке (не выше 80 °С). Фильтрование проводят через фильтр диаметром 1 см «красная лента», собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 300—500 см^3. Осадок промывают 5—7 раз подогретым до 50 °С раствором уротропина с массовой концентрацией 1 %. К полученному раствору (объем около 120—130 см^3) прибавляют 15 см^3 раствора трилона Б, 10 см^3 аммиачного буферного раствора с pH 10, 5 капель спиртового раствора индикатора ПАН с массовой долей 0,2 % и титруют избыток трилона Б раствором сернокислой меди до перехода желто-зеленой окраски в сине-фиолетовую.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю окиси магния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \left(\frac{V - K \cdot V_1}{m} - \frac{X}{C_1 \cdot 100} \right) C_2 \cdot 100,$$

где V — объем раствора трилона Б, добавленный с избытком для связывания в комплекс кальция и магния, см^3;

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

m — масса навески пробы, взятая для титрования в аликвотной части раствора, г;

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди;

X — массовая доля окиси кальция, определенная по ГОСТ 13997.8;

C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 окиси кальция, установленная по ГОСТ 13997.8;

C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 окиси магния.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси магния приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля окиси магния, %	Δ, %	Допускаемое расхождение, %		
		$d_к$	d_2	δ
От 0,2 до 0,5 включ.	0,06	0,07	0,06	0,04
Св. 0,5 » 1 »	0,08	0,10	0,09	0,05
» 1 » 2 »	0,11	0,14	0,12	0,07
» 2 » 5 »	0,2	0,2	0,2	0,1
» 5 » 10 »	0,3	0,3	0,3	0,2

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении пробы анализируемого материала с пиросернокислым калием или со смесью для сплавления и растворения сплава в соляной кислоте. Абсорбцию раствора измеряют в присутствии лантана в пламени воздух—ацетилен при длине волны 285,2 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр типа Сатурн или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения.

Лампа с полым катодом для определения магния.

Баллон с ацетиленом.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, типа СО-45А.

Печь муфельная с нагревом 900—1000 °С.

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

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Смесь для сплавления, состоящая из безводных натрия углекислого и натрия тетраборнокислого и углекислого калия в соотношении 1:1:1.

Смесь для сплавления, состоящая из безводных натрия углекислого и тетраборнокислого в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 1:4 и раствор молярной концентрации эквивалента соляной кислоты 2 моль/дм^3.

Лантана окись.

Окись магния, ос. ч., или магний металлический с массовой долей магния 99,99 %.

Циркония хлорокись, х. ч.

Стандартный раствор магния: 0,5 г окиси магния растворяют в 50 см^3 соляной кислоты (1:4), охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Стандартный раствор магния с массовой концентрацией магния 0,001 г/см^3 (раствор А).

Градуировочный стандартный раствор магния готовят из раствора А: 10 см^3 стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и

перемешивают. Градуировочный стандартный раствор магния с массовой концентрацией магния 0,00002 г/см^3 (раствор Б).

Раствор лантана: 29,25 г окиси лантана смешивают с 30 см^3 воды, добавляют соляную кислоту порциями по 25 см^3 (d 1,19 г/см^3) два раза, после растворения навески раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор хлористого лантана с массовой концентрацией лантана 0,1 г/см^3.

Стандартный раствор двуокиси циркония: навеску хлорокиси циркония 13—14 г растворяют в 50—80 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм^3 в стакане вместимостью 200 см^3. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают этим же раствором соляной кислоты до метки и перемешивают.

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

Раствор фона 1: 2—3 г пиросернокислого калия растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты (1:4), раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Раствор фона 2 — по ГОСТ 13997.8, разд. 4.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Для определения магния атомно-абсорбционным методом используют растворы, подготовленные по ГОСТ 13997.8, разд. 4.

Аликвотные части раствора отбирают в зависимости от массовой доли окиси магния в соответствии с табл. 1а.

Таблица 1а*

Массовая доля окиси магния, %	Аликвотная часть исходного раствора, см^3
От 0,2 до 1,0 включ.	25
Св. 1,0 » 2,5 »	10—20
» 2,5 » 5,0 »	5

Атомную абсорбцию магния измеряют в пламени воздух—ацетилен при длине волны 285,2 нм.

Массовую долю магния в граммах определяют по градуировочному графику, построенному в условиях проведения анализа.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 10 см^3 раствора двуокиси циркония и раствора лантана, по 25 см^3 соответствующего раствора фона. Затем прибавляют соответственно 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 11,0, 13,0 см^3 градуировочного стандартного раствора (Б) магния. Колбы доводят до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию магния в условиях проведения анализа. По найденным значениям абсорбции и соответствующим им массам магния в граммах строят градуировочный график.

Градуировочный график строят один раз в смену при проведении партии анализов, используя ранее приготовленные растворы магния.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю окиси магния (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

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

m — масса навески пробы, содержащаяся в 100 см^3 конечного раствора, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли окиси магния приведены в п. 2.4.2.

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

* Табл. 2. **(Исключена, Изм. № 1).**

4. ПРЯМОЙ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКИСИ МАГНИЯ

(в материалах и изделиях огнеупорных, содержащих двуокись циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

4.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении пробы со смесью углекислого натрия и тетраборнокислого натрия, выщелачивании сплава, осаждении гидроокисей циркония (гафния), алюминия, железа и титана раствором гексаметилентетрамина и прямом комплексонометрическом титровании суммы окислов кальция и магния при pH 10 в присутствии индикатора эриохрома черного Т или метилтимолового синего.

Массовую долю окиси магния вычисляют по разности суммарной массовой доли окислов кальция и магния и массовой доли окиси кальция.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с нагревом до 1000—1100 °С.

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

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

Смесь для сплавления: углекислый натрий и тетраборнокислый натрий безводные смешивают в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1 и 1:9.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 (d 0,91 г/см^3) и разбавленный 1:1.

Гексаметилентетрамин (уротропин) и раствор с массовой долей 30 %.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, раствор с массовой долей 20 %, хранят в полиэтиленовом сосуде.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Раствор буферный pH 10: 70 г хлористого аммония смешивают с 570 см^3 водного аммиака и разбавляют водой до 1000 см^3.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456.

Триэтаноламин, раствор с массовой долей 25 %.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Индикатор эриохром черный Т (хромоген черный, специальный ЕТ-00), смесь с хлористым натрием в соотношении 1:100: 0,1 г индикатора и 10 г хлористого натрия растирают в агатовой ступке. Смесь хранят в герметически закрытой темной банке, пригодна для употребления в течение 10—12 мес.

Индикатор метилтимоловый синий, смесь с хлористым калием в соотношении 1:100: 0,1 г индикатора смешивают с 10 г хлористого калия.

Магний металлический 99,99.

Магний хлористый, стандартный раствор молярной концентрации эквивалента 0,025 моль/дм^3: 0,6080 г металлического магния, предварительно обработанного раствором соляной кислоты (1:9) и высушенного, помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют при нагревании в 20 см^3 раствора соляной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор хлористого магния с массовой концентрацией окиси магния 0,001008 г/см^3 (C). Коэффициент пересчета с металлического магния на окись магния равен 1,6575.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б 0,025 моль/дм^3: 9,3057 г трилона Б растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают; раствор хранят в сосуде из пластмассы.

4.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси магния

В стакан вместимостью 600 см^3 отбирают бюреткой 50 см^3 стандартного раствора хлористого магния, нейтрализуют раствором аммиака, добавляют 0,3 г гидроксиламина солянокислого, 2—5 см^3 раствора триэтаноламина, 20 см^3 буферного раствора и разбавляют водой до 100 см^3. После добавления около 0,1 г индикаторной смеси эриохрома черного Т с хлористым натрием виннокрасный раствор титруют раствором трилона Б до синей окраски.

В случае применения смеси метилтимолового синего с хлористым калием раствор титруют до изменения синей окраски в серую.

Массовую концентрацию трилона Б (C_1), выраженную в г/см^3 окиси магния, вычисляют по формуле

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

где V — объем стандартного раствора хлористого магния, см^3;

C — массовая концентрация стандартного раствора хлористого магния, выраженная в г/см^3 окиси магния;

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

Теоретическая массовая концентрация раствора трилона Б 0,025 моль/дм^3, выраженная в г/см^3 окиси магния, равна 0,001008.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Подготовку исходного раствора для определения окиси магния проводят по ГОСТ 13997.8, разд. 6, используя навеску пробы массой 1,0 г или аликвотную часть фильтрата 1, полученного при проведении анализа по определению массовой доли окиси кальция по ГОСТ 13997.8, разд. 6.

4.3.2. Для определения суммарной массовой доли окислов кальция и магния 100 см^3 фильтрата 1, полученного по ГОСТ 13997.8, разд. 6, переносят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 0,3 г гидроксиламина солянокислого, 2—3 см^3 раствора триэтаноламина, 20 см^3 буферного раствора и около 0,1 г смеси индикатора эриохрома черного Т с хлористым натрием. Виннокрасный раствор титруют раствором трилона Б до синей окраски. В случае применения смеси индикатора метилтимолового синего с хлористым калием раствор титруют до изменения синей окраски в серую.

4.3.3. Для определения суммарной массовой доли окислов кальция и магния можно использовать аликвотную часть раствора после выделения двуокиси кремния по ГОСТ 13997.3 (раствор 1). Осаждение гидроокисей циркония (гафния), алюминия, железа, титана проводят по ГОСТ 13997.8, разд. 6.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю окиси магния (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V_3 - V_2) \cdot C_1 \cdot V_4 \cdot 100}{m \cdot V_5},$$

где V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование окиси кальция по ГОСТ 13997.8, разд. 6, см^3;

V_3 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование суммы окислов кальция и магния, см^3;

C_1 — массовая концентрация 0,025 моль/дм^3 раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 окиси магния;

V_4 — общий объем исходного раствора анализируемого материала, см^3;

m — масса навески, г;

V_5 — объем аликвотной части исходного раствора, см^3.

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

Таблица 3

Массовая доля окиси магния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 1,0 включ.	0,10
Св. 1,0	0,15

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Л.А. Коробка, Г.И. Дмитренко, Л.А. Павлова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.09.84 № 3243**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13997.7—78**

4. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 4431—83 в части комплексонометрического метода**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83—79	3.2, 4.2	ГОСТ 5456—79	4.2
ГОСТ 3118—77	3.2, 4.2	ГОСТ 6563—75	3.2, 4.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 4.2	ГОСТ 7172—76	3.2
ГОСТ 3773—72	2.2, 4.2	ГОСТ 10652—73	2.2, 4.2
ГОСТ 4165—78	2.2	ГОСТ 13997.0—84	1.1
ГОСТ 4199—76	3.2, 4.2	ГОСТ 13997.3—84	2.3.1, 3.2, 4.2, 4.3.3
ГОСТ 4221—76	3.2	ГОСТ 13997.8—84	2.4.1, 3.2, 3.3.1, 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3, 4.4.1
ГОСТ 4233—77	4.2		
ГОСТ 4234—77	4.2	ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 4523—77	2.2	ГОСТ 24363—80	4.2

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в ноябре 1989 г. (ИУС 2—90)**

gost.e-ecolog.ru