Группа И29

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

Методы определения двуокиси кремния

ГОСТ 13997.3—84

Zirconium containing refractory materials and products.
Methods for determination of silicon dioxide

МКС 81.080
ОКСТУ 1509

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения двуокиси кремния в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих: гравиметрический солянокислый с последующим фотометрированием в растворе кремниевой кислоты (при массовой доле двуокиси кремния от 2,0 до 70 %) для огнеупорных материалов и изделий с массовой долей двуокиси циркония до 65 % (кроме бадделеитовых); дифференциальный фотометрический метод — (при массовой доле двуокиси кремния от 20 до 40 %); прямой фотометрический метод определения двуокиси кремния в огнеупорах бадделеитовых и на основе двуокиси циркония (при массовой доле двуокиси кремния от 0,2 до 5,0 %).

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4425—83 в части определения двуокиси кремния гравиметрическим методом.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ КРЕМНИЯ

(в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

2.1. Сущность метода

Метод основан на разложении пробы сплавлением со смесью безводных углекислого и тетраборнокислого натрия, обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде. В осадке после обработки его фтористоводородной кислотой двуокись кремния определяют гравиметрическим методом, оставшуюся в фильтрате двуокись кремния определяют фотометрическим методом.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с нагревом до 1000—1100 °С.

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

Фотоэлектрокалориметр типа КФК-2 или другие, обеспечивающие требуемую точность измерения.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 нагревают в платиновой чашке на электрической плитке при 360—380 °С до удаления кристаллизационной воды.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

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

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

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4 и раствор молярной концентрации серной кислоты, равной 0,125 моль/дм^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, раствор с массовой долей 38—40 %.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1 : 1.

Кислота аскорбиновая.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Смесь восстановительная: 5,0 г лимонной или 15,0 г винной кислоты и 1,0 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоде в 100 см^3 воды. Раствор пригоден в течение 4—5 сут.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х. ч., раствор с массовой долей 5 %; 50 г молибденовокислого аммония растворяют в 500—600 см^3 воды при нагревании, не доводя до кипения. Полученный раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», прибавляют 100 см^3 уксусной кислоты (1 : 1) и доводят до 1000 см^3. Если после прибавления уксусной кислоты раствор станет мутным, еще раз фильтруют. Раствор хранят в сосуде из темного стекла, пригоден в течение одной недели.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Кислота кремниевая водная по ГОСТ 4214, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч.

Стандартные растворы двуокиси кремния: 0,25 г кремниевой кислоты, предварительно прокаленной в течение 1 ч при (1100 ± 20) °С, сплавляют в платиновом тигле с 5 г смеси для сплавления. Сплав растворяют в полиэтиленовом сосуде в 300 см^3 воды с добавлением 20 г гидроксида натрия. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят водой до метки, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде (раствор А).

Стандартный раствор А с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,0005 г/см^3.

Градуировочный стандартный раствор: 20 см^3 стандартного раствора А разбавляют в мерной колбе вместимостью 250 см^3, применяют раствор в день приготовления (раствор Б).

Градуировочный стандартный раствор Б с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,00004 г/см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Выделение основного количества двуокиси кремния

Навеску массой 1,0 г смешивают в платиновом тигле с 10—12 г смеси для сплавления, сплавляют в муфельной печи при (1100 ± 20) °С в течение 60—90 мин. Разложение является полным, если расплав перед застыванием полностью прозрачный.

Сплав в тигле охлаждают до 100 °С. Тигель с остывшим сплавом помещают в стакан вместимостью 300—400 см^3, осторожно добавляют 100 см^3 соляной кислоты (1 : 1), накрывают стакан часовым стеклом. После растворения сплава тигель и покровное стекло тщательно обмывают горячей водой из промывалки, добавляют 20—25 см^3 этилового спирта, осторожно выпаривают раствор до влажных солей. После охлаждения добавляют 15 см^3 этилового спирта и выпаривают досуха на водяной бане.

Сухой остаток смачивают соляной кислотой и выпаривают досуха. После охлаждения к остатку добавляют 20 см^3 соляной кислоты и после 5—7 мин — 100 см^3 горячей воды, нагревают до растворения солей и фильтруют через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 500 см^3.

Осадок на фильтре промывают горячим раствором соляной кислоты (1 : 5), затем горячей водой до отрицательной реакции на ионы хлора в промывной воде (реакция с раствором азотнокислого серебра).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, фильтр озоляют и прокаливают осадок в муфельной электрической печи в течение 30 мин при (1100 ± 20) °С.

После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают и повторяют прокаливание по 10 мин до достижения постоянной массы.

Для получения чистой двуокиси кремния к прокаленному осадку приливают 1 см^3 серной кислоты (1 : 4) и 5 см^3 фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха на закрытой электроплитке, не доводя до кипения. После охлаждения добавляют 5 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Для полного удаления серной кислоты тигель с остатком прокаливают при (1100 ± 20) °С в течение 15 мин и взвешивают. Прокаливают еще 10 мин до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Остаток в тигле сплавляют с 2 г смеси для сплавления. Сплав после охлаждения растворяют в 10 см^3 соляной кислоты (1 : 1) и присоединяют его к раствору в мерной колбе вместимостью 500 см^3. Объединенный раствор доливают водой до 500 см^3, перемешивают и сохраняют для дальнейших определений (раствор 1).

2.3.2. Определение двуокиси кремния, оставшейся в растворе, фотометрическим методом

10 см^3 раствора 1 (п. 2.3.1) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты, 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония и оставляют на 20 мин. Затем добавляют 5 см^3 восстановительной смеси, доливают до метки водой, перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 630—750 нм). Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы в соответствующих количествах.

Массу двуокиси кремния в граммах находят по градуировочному графику.

2.3.3. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 100 см^3 бюреткой отмеривают аликвотные части градуировочного раствора двуокиси кремния: 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3. Прибавляют соответственно 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 см^3 воды. В каждую колбу приливают по 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты и далее поступают, как указано в п. 2.3.2.

По найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам двуокиси кремния в граммах строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю двуокиси кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 + m_2}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса двуокиси кремния, определенная по п. 2.3.1, г;

m_2 — масса двуокиси кремния, определенная по п. 2.3.2, г;

m — масса навески, г.

Массу двуокиси кремния (m_1) в граммах, определенную по п. 2.3.1, вычисляют по формуле

$$m_1 = m_3 - m_4,$$

где m_3 — масса тигля с прокаленным осадком до обработки раствором фтористоводородной кислоты, г;

m_4 — масса тигля с остатком после обработки раствором фтористоводородной кислоты, г.

Массу двуокиси кремния (m_2) в граммах, определенную по п. 2.3.2, вычисляют по формуле

$$m_2 = \frac{m_5 \cdot V}{V_1},$$

где m_5 — масса двуокиси кремния, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем исходного раствора 1, см^3;

V_1 — объем аликвотной части исходного раствора 1, см^3.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля двуокиси кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 10 включ.	0,2
Св. 10 до 30 »	0,3
» 30 » 60 »	0,4
» 60	0,6

3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на разложении пробы щелочным плавлением, переведением кремниевой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и измерении оптической плотности растворов дифференциальным методом.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199 нагревают в платиновой чашке на электрической плитке при 360—380 °С до удаления кристаллизационной воды.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

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

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

Смесь восстановительная: 15 г винной кислоты и 1,0 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоде в 100 $см^3$ воды. Раствор пригоден в течение 4—5 сут.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1 : 3.

Стандартный раствор двуокиси кремния готовят с использованием стандартного образца или стандартного раствора А, приготовленного по п. 2.2.

Градуировочный стандартный раствор: 25 $см^3$ стандартного раствора А разбавляют в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$ с добавлением 15 $см^3$ соляной кислоты, применяют раствор в день приготовления (раствор Б).

Градуировочный раствор Б (стандартный) с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,00005 г/$дм^3$.

Массу навески стандартного образца цирконового типа (m) в граммах на 1 $дм^3$ стандартного раствора с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,00005 г/$см^3$ вычисляют по формуле

$$m = \frac{0{,}00005 \cdot 1000 \cdot 100}{C},$$

где C — аттестованное значение массовой доли двуокиси кремния в стандартном образце, %.

Навеску стандартного образца массой, вычисленной по формуле, смешивают в платиновом тигле с 3—4 г смеси для сплавления и сплавляют в течение 10—20 мин в муфельной печи при 1000—1100 °С до получения совершенно прозрачного расплава. Расплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля, вращая его при помощи щипцов.

Тигель со сплавом после остывания помещают в стакан, в который предварительно налита смесь 200 $см^3$ раствора соляной кислоты (1 : 3) и 40 $см^3$ 0,05 моль/$дм^3$ раствора трилона Б, нагретая до кипения. Растворяют при нагревании без кипячения до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают; хранят в полиэтиленовом сосуде.

Стандартный раствор с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,0005 г/$см^3$.

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

Остальные реактивы, растворы и аппаратура — по п. 2.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску материала массой 0,1 г сплавляют в платиновом тигле с 3—4 г смеси в муфельной печи при 950—1000 °С в течение 15—20 мин. Сплав распределяют по стенкам тигля, вращая его щипцами. Остывший тигель со сплавом опускают в стакан, в который предварительно налита

нагретая до кипения смесь 100 см^3 соляной кислоты (1 : 3) и 20 см^3 раствора трилона Б 0,05 моль/дм^3, оставляют до полного растворения сплава.

Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для определения содержания двуокиси кремния в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 см^3, приливают 50 см^3 раствора серной кислоты 0,125 моль/дм^3; 10 см^3 раствора молибдата аммония с массовой долей 5 %, перемешивают и оставляют на 15—20 мин, затем приливают 5 см^3 восстановительной смеси, перемешивают, доливают водой до метки, снова перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность синего кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 600—750 нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор кремнемолибденового комплекса, полученный в условиях проведения анализа из 8 см^3 стандартного раствора двуокиси кремния при массовой доле его от 20 до 40 %.

Массу двуокиси кремния в граммах находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части стандартного раствора двуокиси кремния: 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0; 15,0; 16,0 см^3, что соответствует 0,00040; 0,00045; 0,00050; 0,00055; 0,00060; 0,00065; 0,00070; 0,00075; 0,00080 г двуокиси кремния. Прибавляют соответственно 8,0; 7,0; 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 см^3 воды. Далее определение проводят по п. 3.3.1, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00040 г двуокиси кремния.

По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий опытов и соответствующим им массам двуокиси кремния в граммах строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю двуокиси кремния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 500 \cdot 100}{V \cdot m_1},$$

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

500 — исходный объем раствора, см^3;

V — объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 — масса навески, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси кремния приведены в табл. 1а.

Таблица 1а

Массовая доля двуокиси кремния, %	Δ, %	Допускаемое расхождение, %		
		$d_к$	d_2	δ
От 0,2 до 0,5 включ.	0,05	0,06	0,05	0,03
Св. 0,5 » 1,0 »	0,07	0,08	0,07	0,04
» 1,0 » 2 »	0,09	0,12	0,10	0,06
» 2 » 5 »	0,15	0,19	0,15	0,10
» 5 » 10 »	0,21	0,26	0,22	0,14
» 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,2
» 20 » 50 »	0,5	0,6	0,5	0,3
» 50 » 70 »	0,7	0,8	0,7	0,4

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ПРЯМОЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на разложении пробы сплавлением со смесью безводных углекислого натрия, углекислого калия и тетраборнокислого натрия (1 : 1 : 1), переведением кремниевой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и фотометрическом измерении оптической плотности растворов в области светопропускания 600—750 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Применяемая аппаратура, реактивы и растворы по п. 3.2.

Стандартный раствор двуокиси кремния готовят, используя стандартный образец цирконового типа или по п. 3.2.

Для приготовления стандартного раствора двуокиси кремния навеску стандартного образца цирконового типа, рассчитанную по формуле, смешивают в платиновом тигле с 3—4 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при 1000—1100 °С в течение 15—20 мин до получения прозрачного расплава. Расплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля при помощи вращения щипцами. Остывший сплав вместе с тиглем опускают в стакан, в который предварительно налита смесь 200 $см^3$ раствора соляной кислоты (1 : 3) и 40 $см^3$ раствора молярной концентрации эквивалента трилона Б, равной 0,05 моль/$дм^3$, оставляют на холоде до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают; хранят в полиэтиленовом сосуде.

Стандартный раствор с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,00005 г/$см^3$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску материала массой 0,1 г сплавляют в платиновом тигле с 2—3 г смеси в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С в течение 15—20 мин. Расплав распределяют по стенкам тигля при помощи вращения его щипцами. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 50 $см^3$ соляной кислоты (1 : 3), и оставляют на холоде до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают до метки водой, перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, равную 25 $см^3$, добавляют 20 $см^3$ воды, 5 $см^3$ 0,05 моль/$дм^3$ раствора трилона Б и 25 $см^3$ раствора серной кислоты, 10 $см^3$ раствора молибдата аммония с массовой долей 5 %, перемешивают и оставляют на 15—20 мин, затем приливают 5 $см^3$ восстановительной смеси, перемешивают, доливают водой до метки, перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность синего кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 600—750 нм) в кювете с толщиной слоя 10 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массу двуокиси кремния находят по градуировочному графику.

4.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотные части стандартного раствора двуокиси кремния: 0,4; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 $см^3$, что соответствует: 0,000020; 0,000040; 0,000050; 0,000100; 0,000200; 0,000300; 0,000400 и 0,000500 г двуокиси кремния. В колбы добавляют мерным цилиндром соответственно 24,6; 24,2; 24,0; 23,0; 21,0; 19,0; 17,0; 15,0 $см^3$ контрольного опыта, 20 $см^3$ воды, 5 $см^3$ раствора трилона Б и 25 $см^3$ раствора серной кислоты, 10 $см^3$ раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют на 15—20 мин. Затем приливают по 5 $см^3$ раствора восстановительной смеси, перемешивают и доливают водой до метки, перемешивают. Через 20—30 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре, как указано в п. 4.3.1. По найденным средним значениям оптической плотности из трех серий измерений и соответствующим им массам двуокиси кремния строят градуировочный график.

4.3.1, 4.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю двуокиси кремния (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m_1},$$

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

250 — исходный объем раствора, $см^3$;

V — объем аликвотной части раствора, $см^3$;

m_1 — масса навески, г.

4.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси кремния приведены в табл. 1а.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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 № 3241**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13997.1—78**

4. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 4425—83 в части определения двуокиси кремния гравиметрическим методом**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	2.2
ГОСТ 83—79	2.2, 3.2
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2
ГОСТ 3652—69	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2
ГОСТ 4199—76	2.2, 3.2
ГОСТ 4204—77	2.2
ГОСТ 4214—78	2.2
ГОСТ 4221—76	3.2
ГОСТ 4328—77	2.2
ГОСТ 5817—77	2.2
ГОСТ 6563—75	2.2
ГОСТ 10484—78	2.2
ГОСТ 10652—73	3.2
ГОСТ 13997.0—84	1.1
ГОСТ 18300—87	2.2

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