ГОСТ 2642.4—97

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида алюминия

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным Техническим комитетом по стандартизации МКТ 9; Украинским Государственным научно-исследовательским институтом огнеупоров (УкрНИИО)

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 11 от 23 апреля 1997 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 15 декабря 1999 г. № 513-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 2642.4—97 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 2642.4—86

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Март 2003 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2000
© ИПК Издательство стандартов, 2003

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 2
4 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия без отделения оксида кремния (IV) (при массовой доле оксида алюминия от 15 до 99 %) 2
5 Комплексонометрический метод определения оксида алюминия (при массовой доле оксида алюминия от 0,5 до 70 %) 6
6 Ускоренный комплексонометрический метод определения оксида алюминия в огнеупорных глинах, каолинах, глиноземистых и алюмосиликатных огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле оксида алюминия от 15 до 99 %). 9
7 Фотометрический метод определения оксида алюминия в высокомагнезиальных и магнезиально-известковых материалах и изделиях (при массовой доле оксида алюминия от 0,05 до 1 %) . 10

Поправка к ГОСТ 2642.4—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида алюминия

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Пункт 4.3. Четвертый абзац	Приливают 15—20 $см^3$ раствора трилона Б	Приливают 15—50 $см^3$ раствора трилона Б

(ИУС № 6 2010 г.)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида алюминия

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

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземоизвестковые, высокомагнезиальные, магнезиально-известковые, известковые, магнезиально-шпинелидные, магнезиально-силикатные и карбидкремниевые и устанавливает методы определения оксида алюминия:

- комплексонометрический — при массовой доле оксида алюминия от 0,5 до 99 %;
- фотометрический — при массовой доле оксида алюминия от 0,05 до 1 % для высокомагнезиальных и магнезиально-известковых огнеупоров.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия
ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 177—88 Водорода перекись. Технические условия
ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия
ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия
ГОСТ 2642.0—86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 2642.3—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV)
ГОСТ 2642.5—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения оксида железа (III)
ГОСТ 2642.6—97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Метод определения оксида титана (IV)
ГОСТ 3117—78 Аммоний уксуснокислый. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3759—75 Алюминий хлористый 6-водный. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4147—74 Железо (III) хлорид 6-водный. Технические условия
ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия
ГОСТ 4199—76 Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4221—76 Калий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористо-водородная. Технические условия
ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 22867—77 Аммоний азотнокислый. Технические условия.

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа и безопасности труда — по ГОСТ 2642.0.

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

4.1 Сущность метода

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

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печи муфельные с терморегулятором, обеспечивающие нагрев до температуры 950—1000 °С и 1000—1100 °С.

Тигли платиновые № 100-7 по ГОСТ 6563.

Тигли серебряные № 102-8 по ГОСТ 6563.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

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

Смесь для сплавления, состоящая из углекислого натрия и безводного тетраборнокислого натрия в соотношении 2:1 (рекомендуется для разложения проб с массовой долей оксида алюминия до 70 % наряду с тройной смесью).

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х. ч.; раствор с массовой долей 30 %, хранят в полиэтиленовом сосуде.

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

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

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

Кислота серная по ГОСТ 4204.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Раствор ацетатный буферный с pH 4,8—5,0: 1 дм^3 2 моль/дм^3 раствора уксусной кислоты смешивают с 1 дм^3 раствора, содержащего 540 г 3-водного уксуснокислого натрия.

Индикаторная бумага Конго.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка.

Стандартный раствор оксида алюминия: точную навеску массой 0,625—0,66 г металлического алюминия растворяют в 150 см^3 соляной кислоты (1:1), переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой и перемешивают (для приготовления этого стандартного раствора могут быть использованы также соли алюминия квалификации ос.ч. или х.ч.).

Массовую концентрацию стандартного раствора оксида алюминия C, г/см^3 оксида алюминия, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m\ 1{,}8895}{1000}, \qquad (1)$$

где m — масса навески металлического алюминия, г;

1,8895 — коэффициент пересчета алюминия на оксид алюминия.

Алюминий хлористый 6-водный по ГОСТ 3759, х.ч. или ос.ч., марки 12-2.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

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

Индикатор метиловый красный, спиртовый раствор массовой долей 0,1 %.

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

Стандартный раствор оксида алюминия: навеску хлористого алюминия массой 5,7—6,0 г растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты (1:3) в стакане вместимостью 200 см^3. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой, перемешивают.

Стандартный раствор оксида алюминия массовой концентрации оксида алюминия около 0,0012 г/см^3.

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

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при температуре (1100 ± 50) °С.

Массовую концентрацию стандартного раствора C_1, г/см^3 оксида алюминия, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m}{50}, \qquad (2)$$

где m — масса осадка оксида алюминия, г;

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

Цинк гранулированный. Стандартный раствор цинка: точную навеску цинка массой 0,75—0,90 г растворяют в 50 см^3 раствора соляной кислоты (1:3), переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора цинка C_1', г/см^3, вычисляют по формуле

$$C_1' = \frac{m_1}{500}, \qquad (3)$$

где m_1— масса навески цинка, г.

Индикатор ксиленоловый оранжевый: 0,2 г индикатора растирают с 20 г хлористого калия, смесь хранят в сосуде из темного стекла.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

4.2.1 Для установления массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия в коническую колбу вместимостью 300 см^3 помещают 10 см^3 стандартного раствора оксида алюминия, приливают 2—3 см^3 соляной кислоты, 70—100 см^3 воды и 25 см^3 раствора трилона Б. Содержимое колбы нагревают до кипения, остывший до 70—80 °С раствор нейтрализуют раствором аммиака до переходного цвета индикаторной бумаги Конго, приливают 15—20 см^3 буферного раствора с pH 4,5—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. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б C_2, г/см^3 оксида алюминия, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{10\,C}{V - KV_1}, \quad (4)$$

где 10 — объем стандартного раствора оксида алюминия, взятого для титрования, см^3;
C — массовая концентрация стандартного раствора оксида алюминия, г/см^3;
V — объем прилитого раствора трилона Б, см^3;
K — соотношение объемов растворов трилона Б и сернокислой меди;
V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованного на титрование, см^3.

Допускается массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливать по стандартному раствору цинка. Для этого в коническую колбу вместимостью 300 см^3 отбирают пипеткой 10 см^3 раствора цинка, разбавляют водой до 100 см^3, нагревают до кипения, прибавляют 10 см^3 буферного раствора с pH 4,8—5,0, 0,15—0,20 г индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б от малиновой до желтой окраски.

Массовую концентрацию раствора трилона Б C_2, г/см^3 оксида алюминия, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{C_1' \, 10 \cdot 50{,}98}{V_2 \, 65{,}37}, \quad (5)$$

где C_1' — массовая концентрация стандартного раствора цинка, г/см^3;
10 — объем стандартного раствора цинка, взятого для титрования, см^3;
50,98 — молекулярная масса оксида алюминия, деленная на два, г;
V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованного на титрование, см^3;
65,37 — молекулярная масса цинка, г.

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

Соотношение объемов растворов трилона Б и сернокислой меди K вычисляют по формуле

$$K = \frac{V}{V_1}, \quad (6)$$

где V — объем раствора трилона Б, взятого для установления отношения, см^3;
V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованного на титрование, см^3.

4.3 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,1—0,25 г смешивают в платиновом тигле с 3—5 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 10—30 мин. Тигель со сплавом помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3, добавляют 60 см^3 раствора соляной кислоты (1:3) и нагревают до полного растворения сплава.

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

Раствор с осадком кипятят 3—5 мин, быстро охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200—300 см^3, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой складчатый фильтр средней пористости, отбрасывая две первые порции фильтрата.

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

При использовании навески массой 0,1 г и аликвотной части раствора 50 см^3, а также для анализа материалов с массовой долей оксида алюминия до 35 % применяют раствор сернокислой меди 0,025 моль/дм^3.

При анализе глин, каолинов, полукислых шамотных и муллитокремнеземистых огнеупоров,

если требуется определять массовую долю оксида железа (III) и оксида титана (IV), навеску пробы массой 0,5 г сплавляют и растворяют сплав, как описано выше. Полученный прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят водой до метки, перемешивают (раствор 1). Для определения массовой доли оксида алюминия отбирают аликвотную часть раствора, равную 100 см^3, в стакан и проводят определение по описанной выше методике, начиная с нейтрализации гидроксидом натрия. Оставшийся раствор 1 используют для определения оксида железа (III) и оксида титана (IV).

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

В серебряном тигле плавят 4—5 г гидроксида натрия при температуре (450 ± 20) °С до прекращения выделения пузырьков (спокойная поверхность расплавленной щелочи означает полное ее обезвоживание). На остывшую поверхность щелочи в тигель помещают навеску материала массой 0,5 г, присыпают около 0,5—1 г гидроксида натрия, закрывают тигель крышкой и сплавляют при температуре (650 ± 20) °С в течение 20—30 мин.

В стакан из жаростойкого стекла вместимостью 400 см^3 помещают тигель, тщательно отмывают крышку горячей водой из промывалки и выщелачивают сплав горячей водой, отмывая тигель над стаканом.

Раствор с осадком накрывают часовым стеклом, кипятят 3—5 мин, быстро охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Дальше определение проводят по описанной выше методике. Допускается для определения оксида алюминия использовать раствор 1 по ГОСТ 2642.3, раздел 4.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю оксида алюминия X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1 K)\, 250\, C_1}{m\, V_2} \cdot 100, \qquad (7)$$

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

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

K — соотношение объемов растворов трилона Б и сернокислой меди;

250 — объем исходного раствора, см^3;

C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б, г/см^3, по оксиду алюминия;

m — масса навески, г;

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

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли оксида алюминия приведены в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля оксида алюминия	Нормы точности и нормативы контроля точности			
	Δ	d_k	d_2	δ
От 0,05 до 0,1 включ.	0,03	0,04	0,03	0,02
Св. 0,1 » 0,2 »	0,04	0,05	0,04	0,03
» 0,2 » 0,5 »	0,07	0,08	0,07	0,04
» 0,5 » 1 »	0,08	0,10	0,08	0,05
» 1 » 2 »	0,09	0,12	0,10	0,06
» 2 » 5 »	0,14	0,20	0,15	0,10
» 5 » 10 »	0,20	0,25	0,20	0,15
» 10 » 20 »	0,30	0,40	0,30	0,20
» 20 » 50 »	0,50	0,60	0,50	0,30
» 50 » 99 »	0,60	0,70	0,60	0,40

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

5.1 Сущность метода

Метод основан на комплексонометрическом определении оксида алюминия после предварительного отделения оксида кремния (IV) в кварцитах, кремнеземистых, карбидкремниевых огнеупорных материалах и изделиях, оксидов кальция и магния в высокомагнезиальных, глиноземисто-известковых, магнезиально-известковых, магнезиально-шпинелидных, магнезиально-силикатных, оксида хрома в магнезиально-шпинелидных огнеупорах.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 950—1000 °С.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота хлорная.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

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

Гексаметилентетрамин (уротропин), раствор массовой долей 30 %.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Натрий пиросернокислый.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор массовой долей 2 %, с добавлением нескольких капель аммиака до изменения цвета по метиловому красному.

Остальные реактивы и растворы — по 4.2.

Установление массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия проводят по 4.2.1.

Установление отношения между объемами растворов трилона Б и сернокислой меди проводят по 4.2.2.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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

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

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

5.2.1 Для установления массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия в коническую колбу вместимостью 300 $см^3$ помещают 10 $см^3$ стандартного раствора оксида алюминия, приготовленного по 4.2, приливают 2—3 $см^3$ соляной кислоты, около 100 $см^3$ воды, 25 $см^3$ раствора трилона Б. Раствор нагревают до кипения, дают немного остыть и нейтрализуют раствором аммиака до красного цвета индикаторной бумаги Конго, добавляют 10 $см^3$ буферного раствора с pH 4,8—5,0, 1 $см^3$ сульфосалициловой кислоты, охлаждают до комнатной температуры и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б C_1, г/$см^3$, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{10\,C}{V_1 - K\,V_2}, \qquad (8)$$

где 10 — объем стандартного раствора оксида алюминия, взятого по 4.2, $см^3$;

C — массовая концентрация стандартного раствора оксида алюминия, г/$см^3$;

M_1 — объем прилитого раствора трилона Б, $см^3$;

K — соотношение объемов растворов трилона Б и хлорного железа;

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

5.2.2 Отношение между объемами растворов трилона Б и хлорного железа устанавливают следующим образом: 10 $см^3$ раствора трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 300 $см^3$, приливают примерно 100 $см^3$ воды, 10 $см^3$ буферного раствора с pH 4,8—5,0, 1 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты и титруют раствором хлорного железа до желто-кирпичной окраски.

Проводят три параллельных титрования. Соотношение объемов растворов трилона Б и хлорного железа вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_3}{V_4}, \qquad (9)$$

где V_3 — объем раствора трилона Б, см^3;
V_4 — объем раствора хлорного железа, см^3.

5.3 Проведение анализа

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

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

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

Полученный прозрачный раствор охлаждают до 40—50 °С, нейтрализуют раствором гидроксида натрия до красного цвета бумаги Конго и добавляют 15—20 см^3 в избыток. Раствор с осадком кипятят 3—5 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой складчатый фильтр, отбросив первые две порции фильтрата, отбирают аликвотную часть раствора 100 см^3, помещают в коническую колбу вместимостью 300 см^3, нейтрализуют соляной кислотой до синего цвета бумаги Конго и дают 3—5 см^3 в избыток.

В полученный кислый раствор приливают от 15 до 40 см^3 0,025 моль/дм^3 раствора трилона Б в зависимости от массовой доли оксида алюминия и далее анализ проводят по 4.3.

В случае необходимости контроля оксида железа допускается последовательное определение оксида железа и оксида алюминия. При массовой доле оксида алюминия до 5 % раствор 1 переводят в коническую колбу вместимостью 300 см^3, при массовой доле свыше 5 % — в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и отбирают аликвотную часть раствора 100 см^3.

Определение оксида железа ведут по ГОСТ 2642.5, раздел 5.

В раствор после титрования железа прибавляют от 15 до 40 см^3 раствора трилона Б, нагревают до 70—80 °С, нейтрализуют раствором аммиака до переходного цвета бумаги Конго, приливают 10—15 см^3 буферного раствора с pH 4,8—5,0, 5—7 капель индикатора ПАН и оттитровывают избыток трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желтой в сине-фиолетовую.

Массовую долю оксида алюминия X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V - K \cdot V_1 \cdot C_2}{m} \cdot 100, \qquad (10)$$

где V — объем прилитого раствора трилона Б, см^3;
K — соотношение объемов растворов трилона Б и сернокислой меди;
V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованного на титрование, см^3;
C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б, г/см^3 оксида алюминия;
m — масса навески, г.

Допускается использовать растворы 1 или 3, полученные по ГОСТ 2642.3, разделы 4, 7.

5.3.2 Определение оксида алюминия в высокомагнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях

Навеску материала массой 0,2—0,5 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 5—6 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 15—20 мин. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, и ведут дальнейшее растворение при нагревании на электроплитке (раствор 2).

Допускается готовить анализируемый раствор без сплавления навески. Для этого навеску материала массой 0,5 г растворяют в 30 см^3 соляной кислоты (1:3) с добавлением 5—6 капель азотной

кислоты. Растворение ведут при нагревании до полного растворения навески. В стакан добавляют 50—70 см^3 горячей воды и доводят до кипения (раствор 3).

В полученный раствор 2 или 3 приливают 15 см^3 раствора хлористого аммония и осаждают сумму полуторных оксидов и кремниевую кислоту раствором аммиака или уротропина. Отфильтровывают осадок на неплотный фильтр «красная лента», промывают его 7—8 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 (раствор 4); он может быть использован для определения оксидов кальция и магния.

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

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

Полученные растворы используют для последовательного определения оксида алюминия по 5.3.1 и оксида железа по ГОСТ 2642.5, раздел 5. Допускается в качестве обратного титранта использовать хлорное железо. Для этого в раствор после титрования железа приливают точно отмеренный объем трилона Б в количестве от 15 до 40 см^3, нагревают, нейтрализуют раствором аммиака до красного цвета бумаги Конго, добавляют 10 см^3 буферного раствора с pH 4,8—5,0, охлаждают до комнатной температуры и титруют избыточный трилон Б раствором хлорного железа до появления желто-кирпичной окраски.

Массовую долю оксида алюминия X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(V_2 - K \cdot V_3)\, C_2}{m} \cdot 100, \qquad (11)$$

где V_2 — объем прилитого раствора трилона Б, см^3;
K — соотношение объемов растворов трилона Б и хлорного железа;
V_3 — объем раствора хлорного железа, израсходованного на титрование, см^3;
C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, г/см^3;
m — масса навески, г.

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

5.3.3 Определение оксида алюминия в магнезиально-шпинелидных и глиноземоизвестковых огнеупорных материалах и изделиях

Навеску материала массой 0,2—0,25 г помещают в платиновый тигель, смешивают с 5—6 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 15—30 мин. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, и растворяют при нагревании на электроплитке.

В полученный раствор прибавляют 15 см^3 раствора хлористого аммония и осаждают сумму полуторных оксидов и кремниевую кислоту раствором аммиака или уротропина.

Отфильтровывают осадок на неплотный фильтр «красная лента», промывают его 7—8 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Осадок полуторных оксидов помещают в платиновый тигель, озоляют и сплавляют со смесью для сплавления. Тигель со сплавом опускают в стакан вместимостью 250—300 см^3, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения, и дальнейшее растворение проводят при нагревании на электроплитке. Далее анализ проводят по 4.3, начиная с операции нейтрализации гидроксидом натрия.

5.3.4 Определение оксида алюминия в хромсодержащих огнеупорных материалах и изделиях

5.3.4.1 Анализ проводят методом разложения пробы в смеси кислот с последующим удалением хрома в виде хлористого хромила. Для этого навеску материала массой 0,2—0,5 г растворяют в смеси 20 см^3 хлорной и 10 см^3 серной кислот при нагревании на электроплитке до полного разложения пробы.

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

Отгонку хрома проводят, обрабатывая раствор соляной кислоты до практически полного удаления хрома. Полученный раствор охлаждают, разбавляют водой до объема примерно 60 см^3 и далее анализ ведут по 4.3, начиная с операции нейтрализации раствором гидроксида натрия.

5.3.4.2 Возможно проведение анализа разложением пробы смесью для сплавления, растворением сплава в сернокислой среде и отделением оксидов железа и алюминия от оксида хрома осаждением раствором аммиака.

Для этого навеску пробы массой 0,2 г смешивают с 5—7 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000—1050 °С до полного разложения пробы. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 70 см^3 серной кислоты (1:5), нагретой до 70—80 °С. Растворение сплава заканчивают на электроплитке со слабым нагревом.

В остывшем прозрачном растворе осаждают сумму полуторных оксидов раствором аммиака до слабого запаха. Осадок отфильтровывают на фильтр «красная лента» и промывают 7—8 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком опускают в стакан, в котором проводилось осаждение, приливают 10—15 см^3 раствора соляной кислоты и нагревают на электроплитке со слабым нагревом в течение 1—2 мин. Затем фильтр разбивают стеклянной палочкой и раствор разбавляют горячей водой до 60 см^3. Полученный раствор нейтрализуют раствором гидроксида натрия до красного цвета бумаги Конго и приливают избыток 30 см^3. Раствор с осадком кипятят 3—4 мин, осаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Далее анализ ведут по 4.3.

5.3.4.3 Допускается готовить анализируемый раствор сплавлением навески пробы с пиросульфатом калия. Для этого навеску материала массой 0,2 г сплавляют с 3—4 г пиросульфата калия в муфельной печи при температуре (800 ± 20) °С в течение 20—30 мин до полного разложения пробы. Охлажденный сплав растворяют в небольшом количестве горячей воды и переводят в стакан вместимостью 300 см^3, приливают 10 см^3 серной кислоты и растворяют на закрытой электроплитке до появления паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают 150—200 см^3 воды, 10 см^3 раствора серебра азотнокислого, 20 см^3 аммония надсернокислого; раствор хорошо перемешивают и кипятят до полного окисления хрома (оранжево-желтая окраска). К раствору добавляют 4—5 капель соляной кислоты (1:1), выдерживают на электроплитке 10 мин до разрушения окраски и коагуляции хлористого серебра, охлаждают и нейтрализуют раствором аммиака до слабого запаха. Прокипятив раствор и дав осадку гидроксидов отстояться, фильтруют через фильтр «красная лента». Стакан и осадок на фильтре промывают 8—10 раз горячим раствором азотнокислого аммония. Фильтр помещают в стакан, в котором вели осаждение, и растворяют при нагревании в 30—40 см^3 соляной кислоты (1:20). Далее анализ ведут по 5.3.2.

5.3.5 Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли оксида алюминия приведены в таблице 1.

6 Ускоренный комплексонометрический метод определения оксида алюминия в огнеупорных глинах, каолинах, глиноземистых и алюмосиликатных огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле оксида алюминия от 15 до 99 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на определении алюминия по разности после комплексонометрического титрования его в сумме с железом и титаном.

В качестве индикатора используют 1,2-(пиридил-азо)-2-нафтол (ПАН).

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Аппаратура, реактивы и растворы — по 4.2.

Установление массовой концентрации раствора трилона Б по оксиду алюминия — по 4.2.1.

Установление отношения между объемами растворов трилона Б и сернокислой меди — по 4.2.2.

6.3 Проведение анализа

При проведении анализа навеску пробы массой 0,5 г (при массовой доле оксида алюминия до 45 %) и массой 0,25 г (при массовой доле оксида алюминия свыше 45 %) смешивают в платиновом тигле с 3—5 г смеси для сплавления (тройной или двойной) и сплавляют в муфельной печи в течение 10—15 мин при температуре (1000 ± 50) °С. Остывший сплав вместе с тиглем опускают в стакан, в который предварительно налито 60 см^3 раствора соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения. Растворение сплава заканчивают на электроплитке со слабым нагревом. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Для определения суммы оксидов алюминия, железа и титана в алюмосиликатных огнеупорных материалах и изделиях используют аликвотную часть исходного раствора после удаления оксида кремния (IV) по ГОСТ 2642.3, раздел 4 (раствор 1).

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

Для определения суммы оксидов алюминия, железа (III) и титана (IV) отбирают в коническую колбу вместимостью 300 см^3 аликвотную часть раствора, равную 50 или 100 см^3, прибавляют

20—45 см^3 раствора трилона Б, нагревают до кипения, нейтрализуют раствором аммиака до переходного цвета бумаги Конго, приливают 15—20 см^3 ацетатного буферного раствора, 5—6 капель раствора индикатора ПАН и титруют избыточное количество трилона Б раствором сернокислой меди от желто-зеленой до сине-фиолетовой окраски. Массовую долю оксида железа определяют по ГОСТ 2642.5, массовую долю оксида титана (IV) — по ГОСТ 2642.6.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю оксида алюминия X_1, %, при определении ее из суммы оксидов алюминия, железа (III) и титана (IV) вычисляют по формуле

$$X_1 = \left(\frac{V - K V_1}{m} - \frac{m_1}{C\,100} - \frac{m_2}{C_1\,100} \right) C_2 100, \qquad (12)$$

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

K — соотношение объемов растворов трилона Б и сернокислой меди;

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части, г;

m_1 — массовая доля оксида железа, %;

C — массовая концентрация раствора трилона Б, г/см^3 оксида железа;

m_2 — массовая доля оксида титана, %;

C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду титана (IV), г/см^3 (находят умножением C_2 на 1,565);

C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б по оксиду алюминия, г/см^3.

6.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли оксида алюминия приведены в таблице 1.

7 Фотометрический метод определения оксида алюминия в высокомагнезиальных и магнезиально-известковых материалах и изделиях (при массовой доле оксида алюминия от 0,05 до 1 %)

7.1 Сущность метода

В растворе в присутствии тиогликолевой кислоты и ацетатного буферного раствора алюминий образует с эриохромцианином соединение красно-фиолетового цвета, оптическую плотность которого измеряют при длине волны 535 нм или при употреблении зеленого светофильтра.

7.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный.

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

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

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

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, насыщенный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Индикатор метиловый красный, спиртовый раствор с массовой долей 1 %.

Кислота тиогликолевая, раствор 1:1.

Мочевина.

Эриохромцианин R, индикатор: 0,14 г эриохромцианина растирают в фарфоровой чашке в 0,3 см^3 азотной кислоты. Смесь после добавления воды и 0,05 г мочевины переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в бутыли из темного стекла (устойчив приблизительно 4 месяца).

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117.

Ацетатный буферный раствор pH 6: 278 г уксуснокислого аммония и 109 г уксуснокислого натрия отдельно растворяют в воде. После растворения растворы смешивают и разбавляют водой до 1000 см^3. Рабочий раствор готовят разбавлением этого раствора в отношении 1:5, pH полученного

раствора должен находиться в интервале от 5,9 до 6,0. pH раствора корректируется с помощью уксусной кислоты.

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

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

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

1 см^3 стандартного раствора содержит 1,000 мг оксида алюминия (раствор А).

Разбавленный стандартный раствор: отбирают пипеткой 50 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят раствором соляной кислоты до метки и перемешивают.

1 см^3 разбавленного стандартного раствора содержит 0,100 мг оксида алюминия (раствор Б).

Градуировочный разбавленный стандартный раствор оксида алюминия: отбирают пипеткой 50 см^3 раствора Б в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят раствором соляной кислоты 0,1 моль/дм^3 до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

1 см^3 градуировочного раствора содержит 0,010 мг оксида алюминия (раствор В).

7.3 Проведение анализа

В стакан вместимостью 250 см^3 отбирают пипеткой аликвотную часть 50 см^3 исходного раствора после выделения оксида кремния по ГОСТ 2642.3, раздел 4 (раствор 1), добавляют несколько капель азотной кислоты, накрывают часовым стеклом и доводят до кипения. Затем в стакан добавляют 10 см^3 насыщенного раствора хлористого аммония и раствор аммиака (1:1) до слабого запаха. Осадок гидроксидов выдерживают 10—15 мин на электрической плитке со слабым нагревом.

Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают горячей водой, растворяют на фильтре подогретым раствором азотной кислоты (1:4) и промывают фильтр горячей водой, собирая весь раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

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

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

Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см^3 отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 градуировочного стандартного раствора алюминия В и 4,5; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 и 0 см^3 раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм^3, прибавляют в каждую колбу по одной капле раствора метилового красного и далее поступают, как указано в 6.3.1. По измеренным значениям оптической плотности и соответствующим им массовым концентрациям оксида алюминия (мг/см^3) строят градуировочный график.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Массовую долю оксида алюминия X_4, %, вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{C\,V\,V_1}{m\,V_2\,1000} \cdot 100, \qquad (13)$$

где C — массовая концентрация оксида алюминия, найденная по градуировочному графику, мг/см^3;

V — общий объем исходного раствора, см^3;

V_1 — общий объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г;

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

7.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли оксида алюминия приведены в таблице 1.

УДК 666.76:543.06:006.354 МКС 81.080 И29 ОКСТУ 1509

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

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.Е. Нестерова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Подписано в печать 24.04.2003. Усл.печ.л. 1,86. Уч.-изд.л. 1,50.
Тираж 125 экз. С 10433. Зак. 379.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru