МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида кремния (IV)

Издание официальное

БЗ 1—2000

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным Техническим комитетом по стандартизации МТК 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 2642.3—97 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 2642.3—86

© ИПК Издательство стандартов, 2000

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 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 2 до 99 %) . . . 2
5 Дифференциальный фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 10 до 70 %) 4
6 Прямой фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 0,1 до 10 %) 6
7 Ускоренный метод определения оксида кремния (IV) в кремнеземистых огнеупорах (при массовой доле свыше 90 %) 7
8 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) в хромсодержащих огнеупорах (при массовой доле свыше 2 %) 8
9 Гравифотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 1 до 90 %) . 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида кремния (IV)

Refractories and refractory raw materials.
Methods for determination of silicon (IV) oxide

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

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

- гравиметрический — при массовой доле оксида кремния (IV) от 2 до 99 %;
- фотометрические — при массовых долях оксида кремния (IV) от 10 до 70 % (дифференциальный) и от 0,1 до 10 % (прямой);
- гравифотометрический — при массовой доле оксида кремния (IV) от 1 до 90 %.

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 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия
ГОСТ 2642.0—86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 2642.2—86 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения потери массы при прокаливании
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3652—69 Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия
ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия
ГОСТ 4199—76 Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4214—78 Кислота кремниевая водная. Технические условия
ГОСТ 4221—76 Калий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4332—76 Калий углекислый — натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия
ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия
ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б)
ГОСТ 11293—89 Желатин пищевой. Технические условия
ГОСТ 22180—76 Кислота щавелевая. Технические условия

Издание официальное

3 Общие требования

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

4 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 2 до 99 %)

4.1 Сущность метода

Метод основан на обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде и ее коагуляции с помощью желатина в кремнеземистых и алюмосиликатных материалах и в сернокислой среде — в хромсодержащих огнеупорах. Оксид кремния (IV) определяют по разности масс прокаленного его осадка до и после обработки фтористоводородной и серной кислотами.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Шкаф сушильный с автоматическим регулированием температуры.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры (1000 ± 50) °С.

Чашки стеклоуглеродные № 2.

Тигли и чашки платиновые № 100-7, 100-9 и 118-3 по ГОСТ 6563.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

Смесь для сплавления: углекислый натрий и тетраборнокислый натрий безводные смешивают в соотношении 4:1 или калий — углекислый натрий и натрий тетраборнокислый безводный смешивают в соотношении 4:1.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 3:1, 1:3 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, водный раствор с массовой долей 4 %, свежеприготовленный: 4 г желатина помещают в термостойкий стакан, доливают до 100 $см^3$ водой и растворяют при нагревании не выше 80 °С.

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

Метиловый оранжевый, водный раствор с массовой долей 0,01 %.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 При анализе алюмосиликатных и кремнеземистых материалов навеску пробы массой 0,5—1 г помещают в платиновый тигель и, если проба содержит органические вещества или свободный углерод, навеску прокаливают при температуре (600 ± 20) °С в окислительной среде. Затем пробу смешивают с 5—6 г смеси для сплавления, присыпав сверху еще 0,5—1 г смеси для сплавления. Смесь сплавляют в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 10—20 мин.

Для сплавления материалов с массовой долей оксида алюминия менее 30 % в качестве плавня используют калий — натрий углекислый. Время сплавления 5—7 мин.

Тигель вынимают из печи и выливают его содержимое в платиновую или стеклоуглеродную чашку. Остывший тигель помещают в термостойкий стакан вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 60 $см^3$ соляной кислоты (3:1) и нагревают стакан до полного разложения сплава на стенках тигля, поворачивая тигель с помощью стеклянной палочки. Тигель обмывают над стаканом малыми порциями воды, обтирают влажным кусочком беззольного фильтра. В стакан опускают остывший сплав, закрывают часовым стеклом и помещают стакан на электроплитку со слабым нагревом. После разложения сплава часовое стекло убирают, а содержимое стакана выпаривают досуха.

Стакан охлаждают, прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты, нагревают на электрической плитке со слабым нагревом 5—7 мин для размягчения солей, вводят 3 $см^3$ раствора желатина, энергично перемешивают содержимое стакана в течение 3 мин и оставляют стоять при комнатной температуре не менее 15 мин.

Доливают в стакан 60 $см^3$ теплой воды (40—60) °С, перемешивают до полного растворения соли и фильтруют через фильтр средней плотности диаметром 11 см, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250—500 $см^3$. Осадок на фильтре и стакан промывают три раза теплым раствором соляной кислоты (5:95), три-четыре раза теплой водой, после чего обтирают палочку и стакан влажным кусочком беззольного фильтра, осадок переносят на фильтр. Продолжают промывать осадок на фильтре теплой водой до отрицательной реакции промывных вод на хлор-ион (к 2—3 $см^3$ фильтрата добавляют 2—3 капли раствора азотнокислого серебра).

Фильтр обрабатывают 6 каплями серной кислоты (1:1), помещают в платиновый тигель, сушат, медленно озоляют в муфельной печи и прокаливают при температуре (1000 ± 50) °С в течение 1 ч, тигель охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до достижения постоянной массы.

Осадок в тигле смачивают 2—3 см^3 воды, вводят 2—3 капли концентрированной серной кислоты, 10 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при температуре (1000 ± 50) °С в течение 15—20 мин и взвешивают. Прокаливают еще 10 мин до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г смеси для сплавления, выщелачивают в разбавленной (1:3) соляной кислоте, полученный раствор соединяют с основным фильтратом. Фильтрат в мерной колбе вместимостью 250—500 см^3 разбавляют до метки водой, перемешивают (раствор 1) и используют для определения оксидов алюминия, железа, титана, кальция и магния.

4.3.2 При анализе хромсодержащих огнеупорных материалов, масс и изделий навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновый тигель № 100-9, смешивают с 5—7 г пиросернокислого калия или натрия и осторожно сплавляют в муфельной печи в течение 30 мин, постепенно перемещая тигель в зону нагрева (900 ± 50) °С.

Остывший сплав переводят горячей водой в стакан вместимостью 300—400 см^3 , охлаждают, осторожно приливают 10 см^3 серной кислоты и выпаривают содержимое стакана, умеренно нагревая до появления паров серного ангидрида. Через 1—2 мин с момента выделения густых белых паров стакан снимают с плитки и охлаждают до комнатной температуры на листе асбеста. Затем осторожно приливают по стенкам при помешивании 100 см^3 воды и снова нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента» диаметром 9 см, отмывают горячей водой до исчезновения кислой реакции в промывных водах по метиловому оранжевому, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см^3.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при температуре (1000 ± 50) °С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до постоянной массы.

Прокаленный осадок смачивают водой, прибавляют 3—5 капель серной кислоты, 5—7 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при температуре (1000 ± 50) °С в течение 15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до постоянной массы.

Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г пиросернокислого калия (натрия), растворяют и присоединяют к основному фильтрату после отделения кремниевой кислоты (раствор 2).

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

где m_1 — масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния (IV) до обработки кислотами, г;

m_2 — масса тигля с остатком после обработки кислотами и прокаливания, г;

m — масса навески, г.

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

Таблица 1

В процентах

Массовая доля оксида кремния (IV)	Нормы точности и нормативы контроля точности			
	Δ	$d_к$	d_2	δ
От 0,1 до 0,2 включ.	0,03	0,04	0,03	0,02
Св. 0,2 » 0,5 »	0,05	0,06	0,05	0,03
» 0,5 » 1,0 »	0,07	0,08	0,07	0,04
» 1,0 » 2,0 »	0,09	0,11	0,09	0,06
» 2 » 5 »	0,15	0,20	0,15	0,10
» 5 » 10 »	0,20	0,25	0,20	0,13
» 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,2
» 20 » 50 »	0,4	0,5	0,4	0,3
» 50	0,6	0,7	0,6	0,4

5 Дифференциальный фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 10 до 70 %)

5.1 Сущность метода

Метод основан на разложении пробы щелочным плавлением, переведении кремниевой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и измерении оптической плотности растворов дифференциальным методом в области светопропускания 600—750 нм.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры (1000 ± 50) °С.

Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрации эквивалента 0,125 моль/дм^3.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная 1:1.

Кислота аскорбиновая.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

Кислота лимонная моногидрат 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 водой до 1000 см^3. Если после прибавления уксусной кислоты раствор станет мутным, его еще раз фильтруют. Раствор хранят в сосуде из темного стекла; пригоден в течение недели.

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

Кислота кремниевая водная по ГОСТ 4214.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч.

Стандартные растворы оксида кремния (IV).

Раствор А: 0,25 г кремниевой кислоты, предварительно прокаленной в течение 1 ч при температуре (1000 ± 50) °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 гидрооксида натрия. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде (раствор А).

Стандартный раствор имеет концентрацию оксида кремния 0,0005 г/см^3. Раствор пригоден в течение 2—3 месяцев.

Градуировочный стандартный раствор: отбирают пипеткой 25 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 250 см^3, приливают 15 см^3 соляной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают (раствор Б). Градуировочный стандартный раствор Б имеет концентрацию кремния (IV) 0,00005 г/см^3. Раствор применяют в день приготовления.

Для приготовления стандартного раствора оксида кремния (IV) допускается использовать стандартный образец.

Массу навески стандартного образца алюмосиликатного огнеупора m, г, для 1 дм^3 стандартного раствора концентрации оксида кремния 0,00005 г/см^3 вычисляют по формуле

$$m = \frac{0{,}00005 \cdot 1000}{C} \cdot 100, \qquad (2)$$

где C — аттестованная массовая доля оксида кремния (IV) в стандартном образце, %.

Стандартные растворы оксида кремния (IV) из стандартных образцов применяют свежеприготовленными.

Навеску стандартного образца массой, рассчитанной по формуле (2), помещают в платиновый тигель, смешивают с 3—4 г смеси для сплавления и сплавляют в течение 5—10 мин в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С до получения совершенно прозрачного расплава. Расплав распределяют тонким слоем по стенкам тигля, вращая его с помощью щипцов.

Тигель со сплавом после остывания помещают в стакан, в который предварительно налита смесь 200 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:3) и 40 $см^3$ раствора трилона Б, нагретая до кипения. Растворяют при нагревании без кипячения, помешивая до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор охлаждают, сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают, хранят в полиэтиленовом сосуде. Стандартный раствор имеет концентрацию оксида кремния 0,00005 $г/см^3$.

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

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску материала массой 0,1 г сплавляют в платиновом тигле с 3—4 г смеси для сплавления в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 5—15 мин. Сплав распределяют по стенкам тигля, вращая его щипцами. Остывший тигель со сплавом опускают в стакан, в который предварительно налита смесь 200 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:3) и 40 $см^3$ раствора трилона Б, нагретая до кипения. Растворяют при нагревании без кипячения, помешивая до полного растворения сплава. Полученный прозрачный раствор сразу же переводят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Для определения оксида кремния (IV) 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, 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 поглощающего слоя 10 мм. (Допускается использовать кюветы с другой толщиной слоя в зависимости от типа колориметра при выполнении условий пункта 12 ГОСТ 2642.0.)

В качестве раствора сравнения используют раствор кремнемолибденового комплекса, полученный в условиях проведения анализа из 7 $см^3$ стандартного раствора оксида кремния (IV) при массовой доле его от 40 до 70 %, или раствор кремнемолибденового комплекса, полученный из 4 $см^3$ стандартного раствора при массовой доле оксида кремния (IV) от 10 до 40 %.

Массу оксида кремния (IV) в граммах находят по градуировочному графику.

5.3.2 Для построения градуировочного графика для определения оксида кремния (IV) при массовой доле от 40 до 70 % в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают следующие аликвотные части стандартного раствора Б оксида кремния (IV): 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 $см^3$, что соответствует 0,00040; 0,00045; 0,00050; 0,00055; 0,00060; 0,00065; 0,00070 г оксида кремния (IV). Добавляют соответственно 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 $см^3$ воды.

Далее определение проводят по 5.3.1, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00035 г оксида кремния (IV).

По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий опытов и соответствующим массам оксида кремния (IV) строят градуировочный график.

5.3.3 Для построения градуировочного графика для определения оксида кремния (IV) при массовой доле от 10 до 40 % в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора оксида кремния (IV): 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0 $см^3$, что соответствует 0,00025; 0,00030; 0,00040; 0,00050; 0,00060; 0,00070; 0,00080 г оксида кремния (IV). Прибавляют соответственно 11,0; 10,0; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0 $см^3$ воды.

Далее определение проводят по 5.3.1, используя в качестве раствора сравнения раствор, содержащий 0,00020 г оксида кремния (IV).

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

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{mV}{V_1 m_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где m — масса оксида кремния (IV), найденная по градуировочному графику, г;

V — объем исходного раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 — масса навески, г.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

6 Прямой фотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 0,1 до 10 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на разложении пробы щелочным плавлением, переведении кремниевой кислоты в желтый кремнемолибденовый комплекс с последующим восстановлением его до синего и фотометрическом измерении оптической плотности растворов в области светопропускания 600—750 нм.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Аппаратура, реактивы и растворы — по 5.2.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

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

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

Стандартные растворы оксида кремния (IV): готовят по 5.2 или используют стандартные образцы.

Градуировочный стандартный раствор концентрации оксида кремния (IV) 0,000025 г/см^3: отбирают пипеткой 25 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, приливают 25 см^3 соляной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают (раствор В). Раствор применяют в день приготовления.

Градуировочный стандартный раствор концентрации оксида кремния (IV) 0,00001 г/см^3: отбирают пипеткой 10 см^3 стандартного раствора А в мерную колбу вместимостью 200 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты, доводят водой до метки и перемешивают (раствор Д). Раствор применяют в день приготовления.

Массу навески стандартного образца соответствующего типа огнеупорного материала для стандартного раствора концентрации оксида кремния (IV) 0,000025 г/см^3 вычисляют по 5.2. Масса навески стандартного образца должна быть не менее 0,1 г.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Навеску материала массой 0,2 г (при массовой доле оксида кремния (IV) от 0,2 до 5 %) или массой 0,1 г (при массовой доле оксида кремния (IV) от 5 до 10 %) смешивают в платиновом тигле с 4—5 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 20—25 мин. Остывший тигель со сплавом помещают в стакан, в который предварительно налито 60 см^3 соляной кислоты (1:3), нагретой до кипения (при анализе муллитокорундовых и корундовых проб в этот же стакан приливают 20 см^3 0,05 моль/дм^3 раствора трилона Б). Растворяют при нагревании без кипячения, помешивая. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора, равную 10 см^3, прибавляют 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты, 10 см^3 раствора молибдата аммония и оставляют на 15—20 мин, затем приливают 5 см^3 раствора восстановительной смеси, перемешивают, доводят до метки водой, перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора синего кремнемолибденового комплекса на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 600—750 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм при массовой доле оксида кремния (IV) от 0,1 до 1 % и толщиной поглощающего слоя 10 мм при массовой доле оксида кремния (IV) более 1 %. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, содержащий все реактивы, применяемые по ходу анализа.

Массу оксида кремния (IV) в граммах находят по градуировочному графику.

6.3.2 Для построения градуировочного графика при массовой доле оксида кремния (IV) до 1 % в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора Д: 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 $см^3$, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г оксида кремния (IV). В колбы приливают соответственно: 9,0; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0; 0 $см^3$ воды, по 50 $см^3$ 0,125 моль/$дм^3$ раствора серной кислоты, по 10 $см^3$ раствора молибдата аммония и оставляют на 15—20 мин. Затем приливают по 5 $см^3$ раствора восстановительной смеси, перемешивают, доводят до метки водой и снова перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре, как указано в 6.3.1, в кювете толщиной поглощающего слоя 20 мм.

6.3.3 Для построения градуировочного графика при массовой доле оксида кремния (IV) более 1 % в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотные части градуировочного стандартного раствора В: 4,0; 7,0; 10,0; 13,0; 16,0; 20,0 $см^3$, что соответствует 0,00010; 0,000175; 0,000250; 0,000325; 0,000400 и 0,000500 г оксида кремния (IV). В колбы прибавляют соответственно 16,0; 13,0; 10,0; 7,0; 4,0; 0 $см^3$ воды, а далее поступают, как описано в 6.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

6.3.4 По найденным средним арифметическим значениям оптической плотности из трех серий измерений и соответствующим им массам оксида кремния (IV) в граммах строят градуировочные графики.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m200}{Vm_1} \cdot 100, \qquad (4)$$

где m — масса оксида кремния (IV), найденная по градуировочному графику, г;

200 — объем исходного раствора, $см^3$;

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

m_1 — масса навески, г.

6.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

7 Ускоренный метод определения оксида кремния (IV) в кремнеземистых огнеупорах (при массовой доле свыше 90 %)

7.1 Сущность метода

Метод основан на разложении навески пробы щавелевой и фтористоводородной кислотами и гравиметрическом определении оксида кремния (IV) по разности масс навески пробы и остатка после удаления кремния в виде SiF_4.

7.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 1000—1100 °С.

Тигли платиновые № 100-7 или 100-9 по ГОСТ 6563.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180 и насыщенный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый.

7.3 Проведение анализа

В платиновый тигель, доведенный до постоянной массы, помещают навеску массой 0,5 г, прибавляют 0,2—0,3 г щавелевой кислоты и 10 $см^3$ раствора фтористоводородной кислоты.

Тигель помещают на электроплитку со слабым нагревом. Выпаривают при периодическом помешивании до состояния влажных солей. В остывший тигель добавляют 5 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Сухой остаток смачивают 1 $см^3$ насыщенного раствора щавелевой кислоты и снова выпаривают досуха до полного удаления налета щавелевой кислоты. Остаток прокаливают в муфельной печи при температуре (1000 ± 50) °С в течение 10—15 мин. Охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание и взвешивание повторяют до достижения постоянной массы. Остаток в тигле сплавляют с пиросернокислым калием (натрием), растворяют горячей водой с добавлением 20 $см^3$ соляной кислоты (1:3) и используют для определения оксидов железа, алюминия, кальция (раствор 3).

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) X_3, %, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100 - m_3, \quad (3)$$

где m — масса тигля с навеской пробы, г;

m_1 — масса тигля с прокаленным остатком, г;

m_2 — масса навески, г;

m_3 — массовая доля потери массы при прокаливании, % (определяют по ГОСТ 2642.2).

7.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

8 Гравиметрический метод определения оксида кремния (IV) в хромсодержащих огнеупорах (при массовой доле свыше 2 %)

8.1 Сущность метода

Метод основан на разложении пробы смесью кислот, содержащей хлорную кислоту, которая способствует выделению оксида кремния (IV). Хром удаляют в виде хлористого хромила. Оксид кремния определяют по разности масс прокаленного осадка оксида кремния до и после его обработки фтористоводородной и серной кислотами.

8.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Тигли и чашки платиновые по ГОСТ 6563.

Шкаф сушильный с автоматическим регулированием температуры.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 1000—1100 °С.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная по действующей нормативной документации.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Смесь кислот: 2440 $см^3$ хлорной кислоты и 375 $см^3$ азотной кислоты разбавляют 225 $см^3$ воды и перемешивают.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233.

Натрий тетраборнокислый безводный: тетраборнокислый натрий 10-водный по ГОСТ 4199 предварительно обезвоживают в платиновой чашке на электрической плитке, а затем в муфельной печи при постепенном повышении температуры от 600 до (900 ± 50) °С. Полученный плавленый тетраборнокислый натрий охлаждают, растирают в порошок и сохраняют в банке для сыпучего материала в эксикаторе.

Смесь для сплавления: углекислый натрий смешивают с безводным тетраборнокислым натрием в соотношении 2:1.

8.3. Проведение анализа

Способ разложения пробы зависит от вида анализируемых материалов и изделий.

При анализе хромовой руды и необожженных огнеупорных материалов и изделий навеску пробы массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 600 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ азотной кислоты и кипятят.

При анализе высокообожженных изделий навеску пробы массой 1,0 г спекают в платиновом тигле с 1,2 г углекислого натрия в течение 1 ч при температуре (1000 ± 50) °С. Содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 600 $см^3$ и обмывают тигель горячей водой. Далее разложение пробы одинаково для обеих групп материалов.

В стакан приливают от 30 до 50 $см^3$ хлорной кислоты и 5 $см^3$ серной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают на электрической плитке до образования густого белого дыма (начало разложения пробы). Слегка снижают температуру и нагревание продолжают до полного разложения пробы. К концу разложения пробы можно наблюдать выделение кристаллического ангидрида хрома, который замедляет растворение пробы. Тогда содержимое стакана охлаждают, прибавляют 2—3 $см^3$ воды и снова продолжают нагревание. При разложении пробы необходим избыток хлорной кислоты для удержания хрома шестивалентным. Если раствор зеленеет, надо добавить 10 $см^3$ хлорной кислоты и продолжать разложение.

После окончания разложения пробы хром удаляют в виде красного летучего соединения хлористого хромила. Не прекращая нагревания, в раствор вводят небольшими порциями хлористый натрий или соляную кислоту.

Одновременно с удалением хлористого хромила происходит восстановление хрома, что сопровождается изменением цвета из оранжевого в зеленый. Новую порцию хлористого натрия или соляной кислоты вводят только тогда, когда раствор снова окрасится в оранжевый цвет.

Ввиду сильной ядовитости соединений хрома работы, связанные с удалением хлористого хромила, допускается проводить только в шкафах с хорошей тягой.

После удаления хрома (уходящие пары станут бесцветными) раствор охлаждают, добавляют 100—150 $см^3$ горячей воды. Остаток отфильтровывают через фильтр средней плотности, промывают теплым раствором соляной кислоты (5:95), а затем тщательно горячей водой, особенно края фильтра во избежание взрыва при озолении его, который может вызвать потери кремниевой кислоты. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ и сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, фильтр озоляют, осадок прокаливают при температуре (1100 ± 50) °С в муфельной печи от 30 до 40 мин. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаленный осадок увлажняют несколькими каплями воды, прибавляют 5 капель серной кислоты, 8—10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают на электроплитке досуха, не доводя до кипения. Остаток прокаливают 10 мин при температуре (1100 ± 50) °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Остаток в тигле сплавляют с 1 г смеси для сплавления, растворяют в 25 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и добавляют к фильтрату в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$. Этот раствор может быть исходным для определения других компонентов.

8.4 Обработка результатов

8.4.1 Массовую долю оксида кремния (IV) X_4, %, определяют по формуле

$$X_4 = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100, \qquad (6)$$

где m — масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния (IV) до обработки кислотами, г;

m_1 — масса тигля после обработки осадка кислотами и прокаливания, г;

m_2 — масса навески, г.

8.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

9 Гравифотометрический метод определения оксида кремния (IV) (при массовой доле от 1 до 90 %)

9.1 Сущность метода

Метод основан на разложении навески пробы с безводным углекислым натрием или пиросернокислым калием или растворении в соляной кислоте в зависимости от материала пробы, обезвоживании кремниевой кислоты в солянокислой среде. В осадке массовую долю оксида кремния (IV) определяют гравиметрическим методом, остаточное количество ее в фильтрате — фотометрическим методом.

9.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая нагрев до температуры 900—1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563, № 100-7 и № 100-9.

Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический лабораторный.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172 или натрий пиросернокислый.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

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

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4 и 0,125 моль/$дм^3$.

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

Кислота аскорбиновая по действующей нормативной документации.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Кислота винная по ГОСТ 5817.

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 по ГОСТ 61, разбавленной 1:1, и доводят до 1000 $см^3$. Если после прибавления уксусной кислоты раствор станет мутным, еще раз фильтруют, хранят в посуде из темного стекла в течение одной недели.

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; пригодна в течение 4—5 суток.

Кислота кремниевая водная по ГОСТ 4214, х.ч.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, х.ч.

Стандартный раствор оксида кремния (IV), готовят по 5.2 из оксида кремния (IV) или используя стандартные образцы.

Градуировочный стандартный раствор концентрации оксида кремния (IV) 0,00001 $г/см^3$, готовят по 6.2 (раствор Д).

9.3 Проведение анализа

9.3.1 Для определения основного количества оксида кремния (IV) навеску пробы массой 0,5 г смешивают в платиновом тигле с 5—7 г безводного углекислого натрия при анализе алюмосиликатных и магнезиальных материалов и с пиросернокислым калием (натрием) при анализе высокоглиноземистых и хромсодержащих материалов, помещают в муфельную печь и сплавляют в течение 30 мин.

При анализе магнезиальных огнеупоров навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют в 30 $см^3$ соляной кислоты (1:1) до полного разложения пробы. Раствор из стакана переносят в фарфоровую чашку. Стенки стакана вытирают палочкой с резиновым наконечником (раствор 1).

Остывший сплав с углекислым натрием переносят в фарфоровую чашку диаметром 12—15 см. Закрывают чашку стеклом и осторожно приливают 50 $см^3$ соляной кислоты (1:1).

Остатки сплава, приставшего к стенкам тигля, вымывают, прогревая тигель с этой же кислотой на электрической плитке. После полного разложения сплава стекло снимают и обмывают горячей дистиллированной водой (раствор 2).

Остывший сплав пробы с пиросернокислым калием (натрием) помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, растворяют горячей водой с добавлением 20 $см^3$ соляной кислоты и нагревают в печи со слабым нагревом до полного растворения солей. Раствор из стакана переносят в фарфоровую чашку. Стенки стакана вытирают палочкой с резиновым наконечником (раствор 3). Чашки с растворами 1, 2, 3 выпаривают на водяной бане досуха до удаления запаха соляной кислоты. Образовавшиеся комочки осторожно растирают стеклянной палочкой с пестиком. Высушенный остаток смачивают 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до удаления соляной кислоты на водяной бане.

Полученный остаток выдерживают в сушильном шкафу при температуре 115—120 °С в течение 1 ч.

После охлаждения сухой остаток смачивают 20—25 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, выдерживают 10 мин, добавляют 100 $см^3$ горячей воды.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента» диаметром 9 см в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Частички осадка, прилипшие к чашке, переносят на фильтр с помощью увлажненного кусочка фильтра.

Осадок промывают на фильтре горячей водой (небольшими количествами) до исчезновения реакции на ион хлора с раствором азотнокислого серебра в промывных водах.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают. Фильтр озоляют и прокаливают осадок в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 10 мин до достижения постоянной массы.

Для получения массы чистого оксида кремния (IV) к прокаленному осадку приливают 1 $см^3$ раствора серной кислоты (1:4) и 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха на закрытой электроплитке, не доводя до кипения. Для полного удаления сернокислых солей и разложения серной кислоты тигель с остатком прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 15 мин, взвешивают. Прокаливают еще 10 мин до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Остаток в тигле сплавляют с 2—3 г пиросульфата калия (натрия) в муфельной печи при температуре 850—900 °С. Остывший сплав растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты (1:1) и присоединяют к основному фильтрату, доводят до метки водой и перемешивают (раствор А).

Массу выделенного оксида кремния (IV) C, г, вычисляют по формуле

$$C = m - m_1, \quad (7)$$

где m — масса тигля с осадком оксида кремния (IV) до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_1 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г.

9.3.2 Для определения фотометрическим методом оксида кремния (IV), оставшегося в растворе, 10 см^3 раствора 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 15—20 мин. Затем добавляют 5 см^3 восстановительной смеси, доводят до метки водой, перемешивают. Через 15—20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре с красным светофильтром (область светопропускания 600—700 нм). Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы в соответствующих количествах. Количество оксида кремния (IV) в граммах находят по градуировочному графику.

9.3.3 Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части градуировочного раствора оксида кремния (IV): 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3. В каждую колбу приливают 50 см^3 0,125 моль/дм^3 раствора серной кислоты и далее проводят анализ, как указано в 6.3.2.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям оксида кремния (IV) в граммах строят градуировочный график.

9.4 Обработка результатов

9.4.1 Массу оксида кремния (IV), оставшегося в растворе, C_1, г, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m_1 \cdot V}{V_1}, \quad (8)$$

где m_1 — масса оксида кремния (IV), найденная по градуировочному графику, г;

V — объем раствора А, равный 250 см^3;

V_1 — аликвотная часть раствора А, см^3.

9.4.2 Массовую долю оксида кремния (IV), X_5, %, вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{C + C_1}{m} \cdot 100, \quad (9)$$

где m — масса навески, г.

9.4.3 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли оксида кремния (IV) приведены в таблице 1.

УДК 666.76:543.06:006.354 МКС 81.080 И29 ОКСТУ 1509

Ключевые слова: огнеупоры, огнеупорное сырье, оксид кремния, гравиметрический метод, фотометрический метод, гравифотометрический метод, дифференциальный метод

Редактор *Р С Федорова*
Технический редактор *В Н Прусакова*
Корректор *М И Першина*
Компьютерная верстка *Л А Круговой*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95 Сдано в набор 30 05 2000 Подписано в печать 08 06 2000 Усл печ л 1,86
Уч -изд л 1,40 Тираж 310 экз С 5273 Зак 540

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер , 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер , 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru