



ДСТУ 3305.3—96
(ГОСТ 2642.3—97)

ДЕРЖАВНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ВОГНЕТРИВИ ТА ВОГНЕТРИВКА СИРОВИНА

Методи визначення оксиду кремнію (IV)

ДЕРЖСТАНДАРТ УКРАЇНИ
Київ

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО Українським державним науково-дослідним інститутом вогнетривів (УкрНДІВ)

ВНЕСЕНО Технічним комітетом 7 «Вогнетриви України»

2 ЗАТВЕРДЖЕНО наказом Держстандарту України від 31 січня 1996 р. № 39

ВВЕДЕНО В ДІЮ наказом Держстандарту України від 26 вересня 1997 р. № 603

3 НА ЗАМІНУ ГОСТ 2642.3—86

4 РОЗРОБНИКИ: **В. В. Примаченко**, канд. техн. наук; **Ю. О. Спирін**, канд. техн. наук (керівник розробки); **А. П. Ніконова**; **Л. М. Анісімова**; **Г. П. Кисельова**

ЗМІСТ

	С.
1 Галузь використання	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги	2
4 Гравіметричний метод визначення оксиду кремнію (IV) (за масової частки від 2 % до 99 %)	2
5 Диференційний фотометричний метод визначення оксиду кремнію (IV) (за масової частки від 10 % до 70 %)	5
6 Прямий фотометричний метод визначення оксиду кремнію (IV) (за масової частки від 0,1 % до 10 %)	7
7 Прискорений метод визначення оксиду кремнію (IV) у кремнеземистих вогнетривах (за масової частки понад 90 %)	9
8 Гравіметричний метод визначення оксиду кремнію (IV) у хромовмісних вогнетривах (за масової частки понад 2 %)	10
9 Гравіфотометричний метод визначення оксиду кремнію (IV) (за масової частки від 1 % до 90 %)	12

ДЕРЖАВНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

ВОГНЕТРИВИ ТА ВОГНЕТРИВКА СИРОВИНА

Методи визначення оксиду кремнію (IV)

ОГНЕУПОРЫ И ОГНЕУПОРНОЕ СЫРЬЕ

Методы определения оксида кремния (IV)

REFRACTORIES AND REFRACTORY RAW MATERIALS

Methods for the determination of silicon (IV) oxide

Чинний від 1999—01—01

1 ГАЛУЗЬ ВИКОРИСТАННЯ

Цей стандарт поширюється на вогнетривку сировину, матеріали та вироби кремнеземисті, алюмосилікатні, глиноземисті, глиноземовапняні, високомгнезійні, магnezіально-силікатні, магnezіальношпінелідні, магnezіальновапняні, вапняні та встановлює методи визначення оксиду кремнію (IV):

- гравіметричні за масової частки оксиду кремнію (IV) від 2 % до 99 %;
- фотометричні за масових часток оксиду кремнію (IV) від 10 % до 70 % (диференційний) і від 0,1 % до 10 % (прямий);
- гравіфотометричний за масової частки оксиду кремнію (IV) від 1 % до 90 %.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі стандарти:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотно-кислое. 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 молибденово-кислый. Технические условия

ГОСТ 4199—76 Натрий тетраборно-кислый 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 пиросерно-кислый
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.

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

Загальні вимоги до методів аналізу та безпеки праці — згідно з ГОСТ 2642.0.

4 ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) (за масової частки від 2 % до 99 %)

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на зневодженні кремнієвої кислоти у солянокислому середовищі та її коагуляції за допомогою желатину у кремнеземистих і алюмосилікатних матеріалах і в сірчанокислому середовищі — у хромовмісних вогнетривках. Оксид кремнію (IV) визначають за різницею маси прожареного його осаду до і після оброблення фтористоводневою і сірчаною кислотами.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Шафа сушильна з автоматичним регулюванням температури.

Піч муфельна з терморегулятором, яка забезпечує нагрівання до температури $(1000 \pm 50) ^\circ\text{C}$.

Чашки скловуглецеві № 2.

Тиглі та чашки платинові № 100-7, 100-9 і 118-3 згідно з ГОСТ 6563.

Натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 83.

Натрій тетраборнокислий безводний: натрій тетраборнокислий 10-водний згідно з ГОСТ 4199, зневоджений за температури $(400 \pm 20) ^\circ\text{C}$.

Суміш для сплавлення: натрій вуглекислий та натрій тетраборнокислий безводні змішують у співвідношенні 4:1 або калій — натрій вуглекислий та натрій тетраборнокислий безводний змішують у співвідношенні 4:1.

Калій піросірчанонокислий згідно з ГОСТ 7172 або натрій піросірчанонокислий.

Калій вуглекислий — натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 4332.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118 і розведена 3:1, 1:3 та 5:95.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204 і розведена 1:1.

Кислота фтористоводнева згідно з ГОСТ 10484.

Желатин харчовий згідно з ГОСТ 11293, водний розчин з масовою часткою 4 %, свіжоприготований: 4 г желатину вміщують у термостійкий стакан, доливають до 100 см³ водою і розчиняють під час нагрівання не вище 80 °С.

Срібло азотнокисле згідно з ГОСТ 1277, розчин з масовою часткою 1 %.

Метилловий оранжевий, водний розчин з масовою часткою 0,01 %.

4.3 Проведення аналізу

4.3.1 В разі аналізу алюмосилікатних та кремнеземистих матеріалів наважку проби масою 0,5—1 г вміщують у платиновий тигель і, якщо проба містить органічні речовини або вільний вуглець, наважку прожарюють за температури (600 ± 20) °С в окислювальному середовищі. Потім пробу змішують з 5—6 г суміші для сплавлення, присипавши зверху ще 0,5—1 г суміші для сплавлення. Суміш сплавляють у муфельній печі за температури (1000 ± 50) °С протягом 10—20 хв.

Для сплавлення матеріалів з масовою часткою оксиду алюмінію менш як 30 % як плавлення використовують калій — натрій вуглекислий. Час сплавлення 5—7 хв.

Тигель виймають із печі і виливають його вміст у платинову або скловуглецеву чашку. Остиглий тигель вміщують у термостійкий стакан місткістю 250—300 см³, доливають 60 см³ соляної кислоти (3:1) і нагрівають стакан, повертаючи тигель за допомогою скляної палички, до повного розкладення сплаву на стінках тигля. Тигель обмивають над стаканом малими порціями води, витирають вологим шматочком беззольного фільтру. У стакан опускають остиглий сплав, накривають годинниковим склом і вміщують стакан на електроплитку з слабким нагріванням. Після розкладання сплаву годинникове скло забирають, а вміст стакана випарюють насухо.

Стакан охолоджують, додають 20 см³ соляної кислоти, нагрівають на електричній плиті з слабким нагріванням 5—7 хв для розм'якшення солі, вводять 3 см³ розчину желатину, енергійно перемішують вміст стакана протягом 3 хв і залишають стояти за кімнатної температури не менш як 15 хв.

Доливають у стакан 60 см³ теплої води (40—60 °С), перемішують до повного розчинення солі і фільтрують через фільтр середньої щільності діаметром 11 см, збираючи фільтрат у мірну колбу місткістю 250—500 см³. Осад на фільтрі та стакан промивають три рази теплим розчином соляної кислоти (5:95), три-чотири рази теплою водою, після чого витирають паличку та стакан вологим шматочком беззольного фільтру, осад переносять на фільтр. Продовжують промивати осад на фільтрі теплою водою до негативної реакції промивних вод на хлор-іон (до 2—3 см³ фільтрату додають 2—3 краплі розчину азотнокислого срібла).

Фільтр обробляють 6 краплями сірчаної кислоти (1:1), вміщують у платиновий тигель, сушать, повільно озолують у муфельній печі і прожарюють за температури (1000 ± 50) °С протягом 1 год, тигель охолоджують в ексикаторі і зважують. Прожарювання повторюють по 10 хв до досягнення сталої маси.

Осад у тиглі змочують 2—3 см³ води, вводять 2—3 краплі концентрованої сірчаної кислоти, 10 см³ фтористоводневої кислоти і випарюють насухо.

Залишок у тиглі прожарюють за температури (1000 ± 50) °С протягом 15—20 хв і зважують. Прожарюють ще 10 хв до сталої маси, охолоджують у ексикаторі і зважують.

Залишок у тиглі сплавляють з 1—2 г суміші для сплавлення, вилуговують у розведений (1:3) соляній кислоті, одержаний розчин з'єднують з основним фільтратом. Фільтрат у мірній колбі місткістю 250—500 см³ розводять до позначки водою, перемішують (розчин 1) і використовують для визначення оксидів алюмінію, заліза, титану, кальцію та магнію.

4.3.2 В разі аналізу хромовмісних вогнетривких матеріалів, мас та виробів наважку проби масою 0,5 г вміщують у платиновий тигель № 100-9, змішують з 5—7 г піросірчанокислого калію або натрію і обережно сплавляють у муфельній печі протягом 30 хв, поступово переміщуючи тигель у зону нагрівання (900 ± 50) °С.

Остиглий сплав переводять гарячою водою у стакан місткістю 300—400 см³, охолоджують, обережно доливають 10 см³ сірчаної кислоти і випарюють вміст стакана, помірно

нагріваючи до появи парів сірчаного ангідриду. Через 1—2 хв з моменту виділення густих білих парів стакан знімають з плитки і охолоджують до кімнатної температури на листі азбесту. Потім доливають обережно по стінках, перемішуючи, 100 см³ води і знову нагрівають до розчинення солі.

Осад кремнієвої кислоти відфільтровують на фільтр «біла стрічка» діаметром 9 см, відмивають гарячою водою до зникнення кислої реакції у промивних водах за метиловим оранжевим, збираючи фільтрат у мірну колбу місткістю 250 см³.

Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури (1000 ± 50) °С протягом 30 хв, охолоджують у ексикаторі і зважують. Прожарювання повторюють по 10 хв до сталої маси.

Прожарений осад змочують водою, додають 3—5 крапель сірчаної кислоти, 5—7 см³ фтористоводневої кислоти і випарюють насухо.

Залишок у тиглі прожарюють за температури (1000 ± 50) °С протягом 15 хв, охолоджують у ексикаторі і зважують. Прожарювання та зважування повторюють до сталої маси.

Залишок у тиглі сплавляють з 1—2 г піросірчаноокислого калію (натрію), розчиняють і приєднують до основного фільтрату після виділення кремнієвої кислоти (розчин 2).

4.4 Опрацювання результатів

4.4.1 Масову частку оксиду кремнію (IV) X у відсотках обчислюють за формулою

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

де m_1 — маса тигля з прожареним осадом оксиду кремнію (IV) до оброблення кислотами, г;

m_2 — маса тигля з залишком після оброблення кислотами і прожарювання, г;

m — маса наважки, г.

4.4.2 Норми точності та нормативи контролю точності в значення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

У відсотках

Масова частка оксиду кремнію (IV)					Норми точності та нормативи контролю точності			
					Δ	α_1	α_2	δ
Від	0,1	до	0,2	включно	0,03	0,04	0,03	0,02
Понад	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 ДИФЕРЕНЦІЙНИЙ ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) (за масової частки від 10 % до 70 %)

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на розкладанні проби лужним плавленням, переведенні кремнієвої кислоти у жовтий кремніємолібденовий комплекс з подальшим відновленням його до синього та вимірюванні оптичної густини розчинів диференційним методом на ділянці світлопропускання 600—750 нм.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Піч муфельна з терморегулятором, яка забезпечує нагрівання до температури $(1000 \pm 50) ^\circ\text{C}$.

Спектрофотометр або колориметр фотоелектричний лабораторний.

Натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 83.

Натрій тетраборнокислий безводний: натрій тетраборнокислий 10-водний згідно з ГОСТ 4199, зневоджений за температури $(400 \pm 20) ^\circ\text{C}$.

Калій вуглекислий згідно з ГОСТ 4221.

Суміш для сплавлення: натрій вуглекислий, натрій тетраборнокислий безводний та калій вуглекислий змішують у співвідношенні 1:1:1 або натрій вуглекислий та натрій тетраборнокислий безводний у співвідношенні 2:1.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118, розведена 1:3.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204, розчин з молярною концентрацією еквівалента 0,125 моль/дм³.

Кислота оцтова згідно з ГОСТ 61, розведена 1:1.

Кислота аскорбінова.

Кислота винна згідно з ГОСТ 5817.

Кислота лимонна моногідрат згідно з ГОСТ 3652.

Амоній молібденовокислий згідно з ГОСТ 3765, х. ч. розчин з масовою часткою 5 %: 50 г молібденовокислого амонію розчиняють у 500—600 см³ води під час нагрівання, не доводячи до кипіння. Одержаний розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», додають 100 см³ оцтової кислоти (1:1) і доводять водою до 1000 см³. Якщо після додавання оцтової кислоти розчин стане каламутним, його ще раз фільтрують. Розчин зберігають у посудині з темного скла; придатний протягом тижня.

Суміш відновлювальна: 5 г лимонної або 15 г винної кислоти і 1 г аскорбінової кислоти розчиняють на холоді у 100 см³ води. Розчин придатний протягом 4—5 діб.

Кислота кремнієва водна згідно з ГОСТ 4214.

Натрію гідроксид згідно з ГОСТ 4328, х. ч.

Стандартні розчини оксиду кремнію (IV).

Розчин А: 0,25 г кремнієвої кислоти, попередньо прожареної протягом 1 год за температури $(1000 \pm 50) ^\circ\text{C}$, сплавають у платиновому тиглі з 5 г суміші для сплавлення. Сплав розчиняють у поліетиленовій посудині в 300 см³ води з додаванням 20 г гідроксиду натрію. Після охолодження розчин переводять у мірну колбу місткістю 500 см³, доводять водою до позначки і перемішують. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині (розчин А).

Стандартний розчин має масову концентрацію оксиду кремнію 0,0005 г/см³. Розчин придатний протягом 2—3 місяців.

Градуювальний стандартний розчин: відбирають піпеткою 25 см³ стандартного розчину А в мірну колбу місткістю 250 см³, доливають 15 см³ соляної кислоти, доводять водою до позначки і перемішують (розчин Б). Градуювальний стандартний розчин Б має масову концентрацію кремнію (IV) 0,00005 г/см³. Розчин використовують у день приготування.

Для приготування стандартного розчину оксиду кремнію (IV) допускається використання стандартних зразків.

Масу наважки стандартного зразка алюмосилікатного вогнетриву m у грамах для 1 дм³ стандартного розчину з масовою концентрацією оксиду кремнію 0,00005 г/см³ обчислюють за формулою

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

де C — атестоване значення масової частки оксиду кремнію (IV) у стандартному зразку, %.

Стандартні розчини оксиду кремнію (IV) із стандартних зразків застосовують свіжо-приготованими.

Наважку стандартного зразка масою, розрахованою за формулою (2), вміщують у платиновий тигель, змішують з 3—4 г суміші для сплавлення і сплавляють протягом 5—10 хв у муфельній печі за температури (1000 ± 50) °С до одержання цілком прозорого розплаву. Розплав розподіляють тонким шаром по стінках тигля, обертаючи його за допомогою щипців.

Тигель зі сплавом після остигання вміщують у стакан, у який попередньо налита суміш 200 см³ розчину соляної кислоти (1:3) і 40 см³ розчину трилону Б, нагріта до кипіння. Розчиняють під час нагрівання без кип'ятіння, перемішуючи до повного розчинення сплаву. Одержаний прозорий розчин охолоджують, одразу переводять у мірну колбу місткістю 1000 см³, доводять до позначки водою, перемішують, зберігають у поліетиленовій посудині. Стандартний розчин має масову концентрацію оксиду кремнію 0,00005 г/см³.

Сіль динатрієва етилендіамін-N, N, N', N'-тетраоцтової кислоти 2-водна (трилон Б) згідно з ГОСТ 10652, розчин з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³.

5.3 Проведення аналізу

5.3.1 Наважку матеріалу масою 0,1 г сплавляють у платиновому тиглі з 3—4 г суміші для сплавлення у муфельній печі за температури (1000 ± 50) °С протягом 5—15 хв. Сплав розподіляють по стінках тигля, обертаючи його щипцями. Остиглий тигель зі сплавом опускають у стакан, у який попередньо налита суміш 200 см³ розчину соляної кислоти (1:3) і 40 см³ розчину трилону Б, нагріта до кипіння. Розчиняють під час нагрівання без кип'ятіння, перемішуючи до повного розчинення сплаву. Одержаний прозорий розчин одразу переводять у мірну колбу місткістю 1000 см³, доводять до позначки водою і ретельно перемішують.

Для визначення оксиду кремнію (IV) в мірну колбу місткістю 100 см³ відбирають аліквотну частину розчину, що дорівнює 10 см³, доливають 50 см³ розчину сірчаної кислоти 0,125 моль/дм³, 10 см³ розчину молібдату амонію, перемішують і залишають на 15—20 хв, потім доливають 5 см³ відновлювальної суміші, перемішують, доливають водою до позначки, знову перемішують і через 30 хв вимірюють оптичну густину синього кремніє-молібденового комплексу на фотоколориметрі з червоним світлофільтром (ділянка світлопропускання 600—750 нм) у кюветі з товщиною поглинального шару 10 мм. (Допускається використовувати кювети з іншою товщиною шару залежно від типу колориметра за виконання умов п.12 ГОСТ 2642.0.)

Як розчин порівняння використовують розчин кремніємолібденового комплексу, одержаний в умовах проведення аналізу з 7 см³ стандартного розчину оксиду кремнію (IV) за масової частки його від 40 % до 70 %, або розчин кремніємолібденового комплексу, одержаний з 4 см³ стандартного розчину за масової частки оксиду кремнію (IV) від 10 % до 40 %.

Масу оксиду кремнію (IV) в грамах знаходять за градувальним графіком.

5.3.2 Для побудови градувального графіка для визначення оксиду кремнію (IV) за масової частки від 40 % до 70 % у мірні колби місткістю 100 см³ відбирають такі аліквотні частини стандартного розчину Б оксиду кремнію (IV): 8,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0; 14,0 см³, що відповідає 0,00040; 0,00045; 0,00050; 0,00055; 0,00060; 0,00065; 0,00070 г оксиду кремнію (IV). Додають відповідно 6,0; 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 см³ води.

Далі визначення здійснюють за 5.3.1, використовуючи як розчин порівняння розчин, який містить 0,00035 г оксиду кремнію (IV).

За знайденими середніми арифметичними значеннями оптичної густини з трьох серій дослідів та відповідними до них масами оксиду кремнію (IV) будують градувальний графік.

5.3.3 Для побудови градувального графіка для визначення оксиду кремнію (IV) за масової частки від 10 % до 40 % у мірні колби місткістю 100 см³ відбирають аліквотні частини градувального стандартного розчину оксиду кремнію (IV): 5,0; 6,0; 8,0; 10,0; 12,0; 14,0; 16,0 см³, що відповідає 0,00025; 0,00030; 0,00040; 0,00050; 0,00060; 0,00070; 0,00080 г оксиду кремнію (IV). Додають відповідно 11,0; 10,0; 8,0; 6,0; 4,0; 2,0 см³ води.

Далі визначення здійснюють за 5.3.1, використовуючи як розчин порівняння розчин, який містить 0,00020 г оксиду кремнію (IV).

За знайденими середніми арифметичними значеннями оптичної густини з трьох серій дослідів та відповідними до них масами оксиду кремнію (IV) у грамах будують градувальний графік.

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку оксиду кремнію (IV) X_1 у відсотках обчислюють за формулою

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

де m — маса оксиду кремнію (IV), знайдена за градувальним графіком, г;

V — об'єм вихідного розчину, см³;

V_1 — об'єм аліквотної частини розчину, см³;

m_1 — маса наважки, г.

5.4.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено у таблиці 1.

6 ПРЯМИЙ ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) (за масової частки від 0,1 % до 10 %)

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на розкладанні проби лужним плавленням, переведенні кремнієвої кислоти у жовтий кремніємолібденовий комплекс з подальшим відновленням його до синього і фотометричному вимірюванні оптичної густини розчинів на ділянці світлопропускання 600—750 нм.

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Апаратура, реактиви та розчини — за 5.2.

Натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 83.

Натрій тетраборнокислий 10-водний згідно з ГОСТ 4199, зневоджений за температури $(400 \pm 20) ^\circ\text{C}$.

Суміш для сплавлення, яка складається з вуглекислого натрію та безводного тетраборнокислого натрію у співвідношенні 2:1.

Стандартні розчини оксиду кремнію (IV): готують за 5.2 або використовуючи стандартні зразки.

Градуювальний стандартний розчин з масовою концентрацією оксиду кремнію (IV) $0,000025 \text{ г/см}^3$: відбирають піпеткою 25 см^3 стандартного розчину А у мірну колбу місткістю 500 см^3 , доливають 25 см^3 соляної кислоти, доводять водою до позначки і перемішують (розчин В). Розчин застосовують у день приготування.

Градуювальний стандартний розчин з масовою концентрацією оксиду кремнію (IV) $0,00001 \text{ г/см}^3$: відбирають піпеткою 10 см^3 стандартного розчину А у мірну колбу місткістю 200 см^3 , доливають 10 см^3 соляної кислоти, доводять водою до позначки і перемішують (розчин Д). Розчин застосовують у день приготування.

Масу наважки стандартного зразка відповідного типу вогнетривкого матеріалу для стандартного розчину з масовою концентрацією оксиду кремнію (IV) $0,000025 \text{ г/см}^3$ обчислюють за 5.2. Маса наважки стандартного зразка повинна бути не менш як $0,1 \text{ г}$.

6.3 Проведення аналізу

6.3.1 Наважку матеріалу масою $0,2 \text{ г}$ (за масової частки оксиду кремнію (IV) від $0,2 \%$ до 5%) або масою $0,1 \text{ г}$ (за масової частки оксиду кремнію (IV) від 5% до 10%) змішують у платиновому тиглі з $4\text{—}5 \text{ г}$ суміші для сплавлення і сплавають у муфельній печі за температури $(1000 \pm 50) ^\circ\text{C}$ протягом $20\text{—}25 \text{ хв}$. Остиглий тигель зі сплавом вміщують у стакан, у який попередньо налито 60 см^3 соляної кислоти (1:3), нагрітої до кипіння (в разі аналізу муліткорундових та корундових проб у цей самий стакан доливають 20 см^3 $0,05 \text{ моль/дм}^3$ розчину трилону Б). Розчиняють під час нагрівання без кип'ятіння, перемішуючи. Одержаний розчин переводять у мірну колбу місткістю 200 см^3 , доводять до позначки водою і перемішують.

У мірну колбу місткістю 100 см^3 відбирають аліквотну частину розчину, що дорівнює 10 см^3 , додають 50 см^3 $0,125 \text{ моль/дм}^3$ розчину сірчаної кислоти, 10 см^3 розчину молібдату амонію і залишають на $15\text{—}20 \text{ хв}$, потім доливають 5 см^3 розчину відновлювальної суміші, перемішують, доводять до позначки водою, перемішують. Через 30 хв вимірюють оптичну густину розчину синього кремніємолібденового комплексу на фотоколориметрі з червоним світлофільтром (ділянка світлопропускання $600\text{—}750 \text{ нм}$) у кюветі з товщиною поглинального шару 20 мм за масової частки оксиду кремнію (IV) від $0,1 \%$ до 1% і товщиною поглинального шару 10 мм за масової частки оксиду кремнію (IV) понад 1% . Як розчин порівняння використовують розчин контрольного дослід, який містить всі реактиви, що застосовуються під час аналізу.

Масу оксиду кремнію (IV) у грамах знаходять за градуювальним графіком.

6.3.2 Для побудови градуювального графіка за масової частки оксиду кремнію (IV) до 1% у мірні колби місткістю 100 см^3 відбирають аліквотні частини градуювального стандартного розчину Д: $1,0$; $2,0$; $4,0$; $6,0$; $8,0$; $10,0 \text{ см}^3$, що відповідає $0,00001$; $0,00002$; $0,00004$; $0,00006$; $0,00008$; $0,0001 \text{ г}$ оксиду кремнію (IV). У колби доливають відповідно: $9,0$; $8,0$; $6,0$; $4,0$; $2,0$; 0 см^3 води, по 50 см^3 $0,125 \text{ моль/дм}^3$ розчину сірчаної кислоти, по 10 см^3 розчину молібдату амонію і залишають на $15\text{—}20 \text{ хв}$. Потім доливають по 5 см^3 розчину відновлювальної суміші, перемішують, доводять до позначки водою і знову перемішують. Через 30 хв вимірюють оптичну густину розчину на фотоколориметрі, як указано у 6.3.1, у кюветі з товщиною поглинального шару 20 мм .

6.3.3 Для побудови градуовального графіка за масової частки оксиду кремнію (IV) понад 1 % у мірні колби місткістю 100 см³ відбирають аліквотні частини градуовального стандартного розчину В: 4,0; 7,0; 10,0; 13,0; 16,0; 20,0 см³, що відповідає 0,00010; 0,000175; 0,000250; 0,000325; 0,000400 і 0,000500 г оксиду кремнію (IV). У колби додають відповідно 16,0; 13,0; 10,0; 7,0; 4,0; 0 см³ води, а далі роблять, як описано у 6.3.2. Оптичну густину розчину вимірюють у кюветі з товщиною поглинального шару 10 мм.

6.3.4 За знайденими середніми арифметичними значеннями оптичної густини із трьох серій вимірювань та відповідними до них масами оксиду кремнію (IV) у грамах будують градуовальні графіки.

6.4 Опрацювання результатів

6.4.1 Масову частку оксиду кремнію (IV) X_2 у відсотках обчислюють за формулою

$$X_2 = \frac{m \cdot 200}{V \cdot m_1} \cdot 100, \quad (4)$$

де m — маса оксиду кремнію (IV), знайдена за градуовальним графіком, г;

200 — об'єм вихідного розчину, см³;

V — об'єм аліквотної частини розчину, см³;

m_1 — маса наважки, г.

6.4.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено у таблиці 1.

7 ПРИСКОРЕНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) У КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ВОГНЕТРИВАХ (за масової частки понад 90 %)

7.1 Суть методу

Метод ґрунтується на розкладанні наважки проби щавлевою та фтористоводневою кислотами і гравіметричному визначенні оксиду кремнію (IV) за різницею мас наважки проби і залишку після видалення кремнію у вигляді SiF₄.

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Піч муфельна з терморегулятором, яка забезпечує нагрівання до температури 1000—1100 °С.

Тиглі платинові № 100-7 або 100-9 згідно з ГОСТ 6563.

Кислота фтористоводнева згідно з ГОСТ 10484.

Кислота щавлева згідно з ГОСТ 22180 і насичений розчин.

Калій піросірчаноокислий згідно з ГОСТ 7172 або натрій піросірчаноокислий.

7.3 Проведення аналізу

У платиновий тигель, доведений до сталої маси, вміщують наважку масою 0,5 г, додають 0,2—0,3 г щавлевої кислоти і 10 см³ розчину фтористоводневої кислоти.

Тигель ставлять на електроплитку зі слабким нагріванням. Випарюють, періодично помішуючи, до стану вологих солей. В остиглий тигель додають 5 см³ фтористоводневої кислоти і випарюють насухо.

Сухий залишок змочують 1 см³ насиченого розчину щавлевої кислоти і знову випарюють насухо до повного видалення нальоту щавлевої кислоти. Залишок прожарюють у муфельній печі за температури (1000 ± 50) °С протягом 10—15 хв. Охолоджують у ексикаторі і зважують. Прожарювання та зважування повторюють до досягнення сталої маси. Залишок у тиглі сплавляють з піросірчаноокислим калієм (натрієм), розчиняють гарячою водою з додаванням 20 см³ соляної кислоти (1:3) і використовують для визначення оксидів заліза, алюмінію, кальцію (розчин 3).

7.4 Опрацювання результатів

7.4.1 Масову частку оксиду кремнію (IV) X_3 у відсотках обчислюють за формулою

$$X_3 = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100 - m_3, \quad (5)$$

де m — маса тигля з наважкою проби, г;

m_1 — маса тигля з прожареним залишком, г.

m_2 — маса наважки, г.

m_3 — масова частка втрати маси під час прожарювання, % (визначають за ГОСТ 2642.2).

7.4.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено у таблиці 1.

8 ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) У ХРОМОВМІСНИХ ВОГНЕТРИВАХ (за масової частки понад 2 %)

8.1 Суть методу

Метод ґрунтується на розкладанні проби сумішшю кислот, що містить хлорну кислоту, яка сприяє виділенню оксиду кремнію (IV). Хром видаляють у вигляді хлористого хромілу. Оксид кремнію визначають за різницею маси прожареного осаду оксиду кремнію до і після його оброблення фтористоводневою та сірчаною кислотами.

8.2 Апаратура, реактиви та розчини

Тиглі та чашки платинові згідно з ГОСТ 6563.

Шафа сушильна з автоматичним регулюванням температури.

Піч муфельна з терморегулятором, яка забезпечує нагрівання до температури 1000—1100 °С.

Натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 83.

Кислота азотна згідно з ГОСТ 4461.

Кислота хлорна згідно з діючою нормативною документацією.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204.

Суміш кислот: 2440 см³ хлорної кислоти та 375 см³ азотної кислоти розводять 225 см³ води і перемішують.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118, розведена 1:1 та 5:95.

Кислота фтористоводнева згідно з ГОСТ 10484.

Натрій хлористий згідно з ГОСТ 4233.

Натрій тетраборнокислий безводний: тетраборнокислий натрій 10-водний згідно з ГОСТ 4199 попередньо зневоджують у платиновій чашці на електричній плиті, а потім у муфельній печі з поступовим підвищенням температури від 600 до (900 ± 50) °С. Одержаний плавлений тетраборнокислий натрій охолоджують, розтирають у порошок і зберігають у банці для сипкого матеріалу в ексикаторі.

Суміш для сплавлення: вуглекислий натрій змішують з безводним тетраборнокислим натрієм у співвідношенні 2:1.

8.3 Проведення аналізу

Спосіб розкладання проби залежить від виду аналізованих матеріалів та виробів.

В разі аналізу хромової руди і необпалених вогнетривких матеріалів та виробів наважку проби масою 1,0 г вміщують у стакан місткістю 600 см³, додають 5 см³ азотної кислоти і кип'ятять.

В разі аналізу високообпалених виробів наважку проби масою 1,0 г спікають у платиновому тиглі з 1,2 г вуглекислого натрію протягом 1 год за температури (1000 ± 50) °С. Вміст тигля переносять у стакан місткістю 600 см³ і обмивають тигель гарячою водою. Далі розкладання проби однакове для обох груп матеріалів.

У стакан доливають від 30 до 50 см³ хлорної кислоти та 5 см³ сірчаної кислоти. Стакан накривають годинниковим склом і нагрівають на електричній плиті до утворення густого білого диму (початок розкладання проби). Злегка знижують температуру і нагрівання продовжують до повного розкладання проби. В кінці розкладання проби можна спостерігати виділення кристалічного ангідриду хрому, який уповільнює розчинення проби. Тоді вміст стакана охолоджують, додають 2—3 см³ води і знову продовжують нагрівання. Під час розкладання проби необхідний надлишок хлорної кислоти для утримування хрому шестивалентним. Якщо розчин зеленіє, треба додати 10 см³ хлорної кислоти і продовжувати розкладання.

Після закінчення розкладання проби хром видаляють у вигляді червоної леткої сполуки хлористого хромілу. Не припиняючи нагрівання, у розчин вводять невеликими порціями хлористий натрій або соляну кислоту.

Одночасно з видаленням хлористого хромілу відбувається відновлення хрому, що супроводжується зміною кольору з оранжевого на зелений. Нову порцію хлористого натрію або соляної кислоти вводять тільки тоді, коли розчин знову забарвиться у оранжевий колір.

З огляду на сильну отруйність сполук хрому роботи, які пов'язані з видаленням хлористого хромілу, допускається проводити тільки у шафах з доброю тягою.

Після видалення хрому (пари, які виходять, стануть безбарвними) розчин охолоджують, додають 100—150 см³ гарячої води. Осад відфільтровують через фільтр середньої щільності, промивають теплим розчином соляної кислоти (5:95), а потім ретельно гарячою водою, особливо краї фільтру для запобігання вибуху в разі озолення його, що може призвести до втрат кремнієвої кислоти. Фільтрат збирають у мірну колбу місткістю 500 см³ і зберігають. Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, фільтр озолюють, осад прожарюють за температури (1100 ± 50) °С у муфельній печі від 30 до 40 хв. Тигель з осадом охолоджують в ексикаторі і зважують. Прожарений осад зволожують кількома краплями води, додають 5 крапель сірчаної кислоти, 8—10 см³ фтористоводневої кислоти і обережно випарюють на електроплиті насухо, не доводячи до кипіння. Залишок прожарюють 10 хв за температури (1100 ± 50) °С, охолоджують в ексикаторі і зважують. Залишок у тиглі сплавають з 1 г суміші для сплавлення, розчиняють в 25 см³ соляної кислоти (1:1) і додають до фільтрату у мірній колбі місткістю 500 см³. Цей розчин може бути вихідним для визначення інших компонентів.

8.4 Опрацювання результатів

8.4.1 Масову частку оксиду кремнію (IV) X_4 у відсотках визначають за формулою

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

де m — маса тигля з прожареним осадом оксиду кремнію (IV) до оброблення кислотами, г;

m_1 — маса тигля після оброблення осаду кислотами і прожарювання, г;

m_2 — маса наважки, г.

8.4.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено в таблиці 1.

9 ГРАВІФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ ОКСИДУ КРЕМНІЮ (IV) (за масової частки від 1 % до 90 %)

9.1 Суть методу

Метод ґрунтується на розкладанні наважки проби з безводним вуглекислим натрієм або піросірчаноокислим калієм або розчиненні в соляній кислоті залежно від матеріалу проби, зневодженні кремнієвої кислоти у солянокислому середовищі. В осаді масову частку оксиду кремнію (IV) визначають гравіметричним методом, залишкову кількість її в фільтраті — фотометричним методом.

9.2 Апаратура, реактиви та розчини

Піч муфельна з терморегулятором, яка забезпечує нагрівання до температури 900—1000 °С.

Тиглі платинові згідно з ГОСТ 6563, № 100-7 і № 100-9

Спектрофотометр або колориметр фотоелектричний лабораторний.

Натрій вуглекислий згідно з ГОСТ 83.

Калій піросірчаноокислий згідно з ГОСТ 7172 або натрій піросірчаноокислий.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118.

Срібло азотнокисле згідно з ГОСТ 1277, розчин з масовою часткою 1 %.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:4 та 0,125 моль/дм³.

Кислота фтористоводнева згідно з ГОСТ 10484, розчин з масовою часткою 40 %.

Кислота аскорбінова згідно з діючою нормативною документацією.

Кислота лимонна згідно з ГОСТ 3652.

Кислота винна згідно з ГОСТ 5817.

Амоній молібденовоокислий згідно з ГОСТ 3765, х. ч., розчин з масовою часткою 5 %: 50 г молібденовоокислого амонію розчиняють у 500—600 см³ води під час нагрівання, не доводячи до кипіння. Одержаний розчин фільтрують через фільтр «синя стрічка», додають 100 см³ оцтової кислоти згідно з ГОСТ 61, розведеної 1:1, і доводять до 1000 см³. Якщо після додавання оцтової кислоти розчин стане каламутним, ще раз фільтрують, зберігають у посудині з темного скла протягом одного тижня.

Суміш відновлювальна: 5,0 г лимонної або 15,0 г винної кислоти та 1,0 г аскорбінової кислоти розчиняють на холоді у 100 см³ води; придатна протягом 4—5 діб.

Кислота кремнієва водна згідно з ГОСТ 4214, х. ч.

Натрію гідроксид згідно з ГОСТ 4328, х. ч.

Стандартний розчин оксиду кремнію (IV) готують за 5.2 із оксиду кремнію (IV) або використовуючи стандартні зразки.

Градувальний стандартний розчин з масовою концентрацією оксиду кремнію (IV) 0,00001 г/см³ готують за 6.2 (розчин Д).

9.3 Проведення аналізу

9.3.1 Для визначення основної кількості оксиду кремнію (IV) наважку проби масою 0,5 г змішують у платиновому тиглі з 5—7 г безводного вуглекислого натрію в разі аналізу алюмосилікатних та магнезійальних матеріалів та з піросірчаноокислим калієм (натрієм) в разі аналізу високоглиноземистих та хромовмісних матеріалів, вміщують у муфельну піч і сплавляють протягом 30 хв.

В разі аналізу магнезійальних вогнетривів наважку масою 0,5 г вміщують у стакан місткістю 400 см³, розчиняють в 30 см³ соляної кислоти (1:1) до повного розкладання проби. Розчин із стакана переносять у фарфорову чашку. Стінки стакана витирають паличкою з гумовим наконечником (розчин 1).

Остиглий сплав з вуглекислим натрієм переносять у фарфорову чашку діаметром 12—15 см. Закривають чашку склом і обережно доливають 50 см³ соляної кислоти (1:1).

Залишки сплаву, які прилипли до стінок тигля, вимивають, прогріваючи тигель з цією самою кислотою на електричній плиті. Після повного розкладання сплаву скло знімають і обмивають гарячою дистильованою водою (розчин 2).

Остиглий сплав проби з піросірчаноокислим калієм (натрієм) вміщують у стакан місткістю 400 см³, розчиняють гарячою водою з додаванням 20 см³ соляної кислоти і нагрівають у печі з слабким нагріванням до повного розчинення солей. Розчин із стакана переносять у фарфорову чашку. Стінки стакана витирають паличкою з гумовим наконечником (розчин 3). Чашки з розчинами 1, 2, 3 випарюють на водяній бані насухо до видалення запаху соляної кислоти. Грудочки, що утворилися, обережно розтирають скляною паличкою з товчачиком. Висушений залишок змочують 10 см³ концентрованої соляної кислоти і знову випарюють до видалення соляної кислоти на водній бані.

Одержаний залишок витримують у сушильній шафі за температури 115—120 °С протягом 1 год.

Після охолодження сухий залишок змочують 20—25 см³ концентрованої соляної кислоти, витримують 10 хв, додають 100 см³ гарячої води.

Осад кремнієвої кислоти відфільтровують на фільтр «біла стрічка» діаметром 9 см у мірну колбу місткістю 250 см³. Часточки осаду, які прилипли до чашки, переносять на фільтр за допомогою зволоженого шматочка фільтру.

Осад промивають на фільтрі гарячою водою (невеликою кількістю) до зникнення реакції на іон хлору з розчином азотнокислого срібла у промивних водах.

Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, обережно висушують. Фільтр озолують і прожарюють осад у муфельній печі за температури 1000—1100 °С протягом 1 год, охолоджують в ексікаторі і зважують. Прожарювання повторюють по 10 хв до досягнення сталої маси.

Для одержання маси чистого оксиду кремнію (IV) до прожареного осаду доливають 1 см³ розчину сірчаної кислоти (1:4) і 10 см³ фтористоводневої кислоти. Вміст тигля випарюють насухо на закритій електроплиті, не доводячи до кипіння. Для повного видалення сірчаноокислих солей і розкладання сірчаної кислоти тигель з залишком прожарюють за температури 1000—1100 °С протягом 15 хв, зважують. Прожарюють ще 10 хв до сталої маси, охолоджують в ексікаторі і зважують.

ДСТУ 3305.3— 96 (ГОСТ 2642.3— 97)

Залишок у тиглі сплавляють з 2—3 г піросульфату калію (натрію) у муфельній печі за температури 850—900 °С. Остиглий сплав розчиняють у 10 см³ соляної кислоти (1:1) і приєднують до основного фільтрату, доводять до позначки водою і перемішують (розчин А).

Вміст виділеного оксиду кремнію (IV) C у грамах обчислюють за формулою

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

де m — маса тигля з осадом оксиду кремнію (IV) до оброблення фтористоводневою кислотою, г;

m_1 — маса тигля з залишком після оброблення фтористоводневою кислотою, г.

9.3.2 Для визначення фотометричним методом оксиду кремнію (IV), який залишився у розчині, 10 см³ розчину вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, додають 50 см³ 0,125 моль/дм³ розчину сірчаної кислоти, 10 см³ розчину молібденовокислого амонію і залишають на 15—20 хв. Потім додають 5 см³ відновлювальної суміші, доводять до позначки водою, перемішують. Через 15—20 хв вимірюють оптичну густину розчину на фотоколориметрі з червоним світлофільтром (ділянка світлопропускання 600—700 нм). Як розчин порівняння використовують розчин контрольного дослідження, який містить усі застосовані реактиви у відповідних кількостях. Кількість оксиду кремнію (IV) у грамах знаходять за градувальним графіком.

9.3.3 Для побудови градувального графіка у мірні колби місткістю 100 см³ відбирають аліквотні частини градувального розчину оксиду кремнію (IV): 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³. У кожен колбу доливають 50 см³ 0,125 моль/дм³ розчину сірчаної кислоти і далі проводять аналіз, як зазначено у 6.3.2.

За знайденими значеннями оптичної густини та відповідними до них концентраціями оксиду кремнію (IV) у грамах будують градувальний графік.

9.4 Опрацювання результатів

9.4.1 Вміст оксиду кремнію (IV), який залишився у розчині, C_1 у грамах обчислюють за формулою

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

де m_1 — маса оксиду кремнію (IV), знайдена за градувальним графіком, г;

V — об'єм розчину А, який дорівнює 250 см³;

V_1 — аліквотна частина розчину А, см³.

9.4.2 Масову частку оксиду кремнію (IV) X_5 у відсотках обчислюють за формулою

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

де m — маса наважки, г.

9.4.3 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки оксиду кремнію (IV) наведено у таблиці 1.

Ключові слова: вогнетриви, вогнетривка сировина, оксид кремнію, гравіметричний метод, фотометричний метод, гравіфотометричний метод, диференційний метод
