

На обложке и первой странице под обозначением стандарта дополнить обозначением: **СТ СЭВ 976—88.**

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия кремнеземистые, алюмосиликатные, глиноземистые, глиноземо-известковые, известковые, магнезиальные, магнезиально-шпинельные, магнезиально-силикатные, магнезиально-известковые и карбидкремниевые и устанавливает методы определения окиси кальция: комплексонометрические — для всех типов огнеупорных материалов и изделий при массовой доле окиси кальция от 0,2 до 99 %, для материалов и изделий, содержащих хром и хромовые руды при массовой доле окиси кальция от 1 и более 45 %; для кремнеземистых с массовой долей двуокиси кремния 80 % и более и карбидкремниевых материалов и изделий при массовой доле окиси кальция до 6 %; для магнезиальных и магнезиально-известковых материалов и изделий при массовой доле окиси кальция свыше 0,3 % и ускоренный метод для магнезиальных материалов и изделий при массовой доле окиси кальция от 2 до 15 %;

атомно-абсорбционные методы — для кремнеземистых материалов и изделий с массовой долей двуокиси кремния 80 % и более при массовой доле окиси кальция до 5 %; для кремнеземистых, алюмосиликатных, глиноземистых и магнезиальных материалов при массовой доле окиси кальция от 0,075 до 15 %; для магнезиальных и магнезиально-известковых материалов и изделий при массовой доле окиси кальция от 0,02 до 20 %»

второй абзац дополнить обозначением: **СТ СЭВ 976—88**

Пункты 2.2, 3.2, 4.2. Заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 4.2. Заменить ссылку: ГОСТ 24360—80 на ГОСТ 24363—80

Пункт 5.2. Исключить ссылку: ГОСТ 5847—76.

Стандарт дополнить разделами — 8, 9

«8. Комплексонометрический метод определения окиси кальция в магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле окиси кальция свыше 0,3 %)

8.1. Сущность метода

В фильтрате после отделения гидроокисей гексаметилентетрамином определяют массовую долю окиси кальция обратным комплексонометрическим титрованием при pH 12—13 в присутствии индикатора флуорексона

8.2. Реактивы и растворы

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и раствора 1:1.

Кислота хлорная.

(Продолжение см. с. 240)

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, раствор с массовой долей 40 %.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор с массовой долей 20 %.

Гексаметилентетрамин, растворы с массовой долей 30 и 1 %.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:1.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

Индикатор малахитовый зеленый, спиртовой раствор с массовой долей 0,5 %.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77.

Индикатор флуорексон, смесь с хлористым калием в соотношении 1:100.

Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 0,05 моль/дм³: 18,613 г трилона Б растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Кальций хлористый, раствор 0,05 моль/дм³: 5,0045 г углекислого кальция предварительно высушенного при температуре 300 °С до постоянной массы, осторожно растворяют в стакане вместимостью 400 см³ в 30 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Углекислый газ удаляют кипячением. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

8.3. Подготовка к анализу

Массовую концентрацию (0,05 моль/дм³) раствора трилона Б по окиси кальция устанавливают следующим образом: в стакан вместимостью 400 см³ отбирают из бюретки 25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б, разбавляют водой до 100 см³, добавляют несколько капель раствора индикатора малахитового зеленого, затем приливают раствор гидроокиси калия до обесцвечивания раствора, а затем еще 15—20 см³ в избыток для установления рН раствора 12—13.

В раствор добавляют около 0,05 г смеси флуорексона с хлористым калием и титруют 0,05 моль/дм³ раствором хлористого кальция до появления желто-зеленой флуоресценции.

Массовую концентрацию 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б (С), выраженную в г/см³ окиси кальция, вычисляют по формуле

$$C = \frac{V \cdot 56,08 \cdot 0,05}{25 \cdot 1000},$$

где V — объем 0,05 моль/дм³ раствора хлористого кальция, израсходованный на титрование, см³;

56,08 — молекулярная масса окиси кальция, г;

0,05 — молярность раствора хлористого кальция;

25 — объем 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б, см³.

(Продолжение см. с. 241)

Теоретический пересчет 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б выраженного г/см³ окиси кальция 0,002804.

8.4. Проведение анализа

8.4.1 Для определения окиси кальция при массовой доле его до 5,0 % навеску массой 0,5 г обожженных материалов или 1,0 г сырья растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1 в стакане вместимостью 150 см³ при нагревании. Горячий раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 400 см³. Фильтр промывают 5 раз горячей водой, переносят в платиновый тигель, высушивают, озоляют и быстро сжигают над горелкой.

После охлаждения остаток в тигле смачивают двумя каплями воды, добавляют 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, 1 см³ хлорной кислоты и выпаривают на песчаной бане до выделения белых паров. Допускается применение азотной кислоты вместо хлорной кислоты; в этом случае выпаривание производят досуха.

Процесс выпаривания с фтористоводородной кислотой в случае необходимости повтора. Затем приливают еще 1 см³ хлорной или азотной кислоты и продолжают выпаривание. Остаток после охлаждения обрабатывают от 5 до 10 см³ воды, нагревая крышкой тигель на водяной бане, добавляют 10 см³ соляной кислоты, перемешивают и нагревают до полного растворения. Раствор переносят в стакан с фильтратом, тигель с крышкой ополаскивают водой, приливают еще 10 см³ соляной кислоты, нагревая содержимое стакана до начала кипения.

Затем приливают по каплям раствор аммиака 1:1 до начала выпадения осадка. Образовавшийся осадок гидрооксидов растворяют раствором соляной кислоты 1:1, добавляют по каплям, после чего приливают раствор гексаметилентетрамина с массовой долей 30 % до окончания выделения осадка гидрооксидов и затем в избыток в количестве от 15 до 20 см³. Содержимое стакана нагревают до температуры не выше 70°C в течение 5—10 мин. Осадок гидрооксидов фильтруют через фильтр средней плотности и промывают несколько раз теплым раствором гексаметилентетрамина с массовой долей 1 %. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан вместимостью 600 см³, разбавляют водой до 200 см³, из бюретки отмеряют 25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б. После этого прибавляют несколько капель раствора малахитового зеленого и затем приливают раствор гидроксида калия до обесцвечивания раствора и еще 20 см³ в избыток для установления значения pH раствора около 12—13.

После добавления небольшого количества смеси флуорексона с хлористым калием раствор, окрашенный в розовый цвет, титруют 0,05 моль/дм³ раствором хлористого кальция до возникновения желто-зеленой флуоресценции.

8.4.2. Для определения окиси кальция при массовой доле его свыше 5,0 % в качестве исходного раствора используют аликвотную часть раствора (фильтрата) после выделения двуокиси кремния по ГОСТ 2642.3—86. В этом случае в стакан вместимостью 400 см³ отмеряют пипеткой аликвотную часть раствора равную 100 см³. Гидрооксиды металлов отделяют осаждением гексаметилентетрамином согласно п. 8.4.1. Фильтрат собирают в стакан вместимостью 600 см³ и далее поступают, как указано в п. 8.4.1.

Объем 0,05 моль/дм³ раствора хлористого кальция, расходуемого на титрование 25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б, устанавливают при контрольном опыте в тех же условиях.

8.5. Обработка результатов

8.5.1 Массовую долю окиси кальция в процентах, определенную согласно п. 8.4.1 (X_6) и п. 8.4.2 (X_7), вычисляют по формулам:

$$X_6 = \frac{\Delta V \cdot C}{m_1} \cdot 100,$$

$$X_7 = \frac{\Delta V \cdot C \cdot V_3}{m_2 \cdot V} \cdot 100,$$

(Продолжение см. с. 242)

где $\Delta V = V_1 - V_2$;

V_1 — объем 0,05 моль/дм³ раствора хлористого кальция, израсходованного на титрование 25 см³ 0,05 моль/дм³ раствора трилона Б в контрольном опыте, см³;

V_2 — объем 0,05 моль/дм³ раствора хлористого кальция, израсходованного на титрование, см³;

C — массовая концентрация раствора 0,05 моль/дм³ трилона Б, выраженная в г/см³ окиси кальция;

V_3 — объем исходного раствора, см³;

m_1, m_2 — массы навесок пробы, г;

V — объем аликвотной части исходного раствора, см³

8.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля окиси кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,3 до 0,7 включ.	0,05
Св. 0,7 » 2,0 »	0,10
» 2,0 » 5,0 »	0,15
» 5,0 » 10,0 »	0,20
» 10,0 » 20,0 »	0,30
» 20,0	0,40

9. Атомно-абсорбционный метод определения окиси кальция в магниальных и магниально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле окиси кальция от 0,02 до 20 %)

9.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции раствора пробы в пламени воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен при резонансной длине волны 422,7 нм.

9.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кальция Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и растворы 1.1 и 1.4.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76 обезвоживают при температуре $(400 \pm 20)^\circ\text{C}$

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

Натрия перекись.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 30 %.

Магния оксид по ГОСТ 4526—75

Раствор А: в стакан вместимостью 400 см³ взвешивают 5,0 г оксида магния и растворяют при нагревании в 100 см³ соляной кислоты 1:1. Затем в воде растворяют 5,0 г углекислого натрия и 9,5 г тетраборнокислого натрия. Раствор подкисляют 150 см³ соляной кислоты 1:1. Углекислый газ удаляют кипячением. Растворы охлаждают, соединяют и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде

Раствор Б: в стакан вместимостью 400 см³ взвешивают 5,0 г оксида магния и осторожно растворяют при нагревании в 220 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Затем в 100 см³ воды растворяют 20 г перекиси натрия. После этого растворы соединяют и нагревают 5—10 мин до кипения. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

(Продолжение см. с. 243)

Лантан хлористый особо чистый для ААС

Лантана окись особо чистая для ААС.

8-Оксихинолин (оксин)

Лантан-8-оксихинолиновый (лантан-оксиновый) буферный раствор: 58,7 г окиси лантана или 88,4 г хлористого лантана и 200 г 8-оксихинолина растворяют в стакане вместимостью 80 см³ в 500 см³ раствора соляной кислоты 1:1. После растворения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят до метки раствором соляной кислоты 1:1 и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде

Калий хлористый по ГОСТ 4234 - 77.

Ионизационный буферный раствор: 190,7 г хлористого калия растворяют в воде. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Стандартный раствор окиси кальция: 1,7848 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 305 °С, растворяют при нагревании в 25 см³ воды и 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Углекислый газ удаляют кипячением. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см³ стандартного раствора содержит 1,000 мг окиси кальция

Разбавленный стандартный раствор окиси кальция (градуировочный): отбирают пипеткой 50 см³ стандартного раствора окиси кальция в мерную колбу вместимостью 500 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. 1 см³ разбавленного раствора содержит 0,100 мг окиси кальция.

9.3. Подготовка к анализу

9.3.1. Кислотное растворение пробы с последующим сплавлением нерастворившегося остатка со смесью для сплавления.

Навеску массой 1,0 г сырья или 0,5 г обожженного материала помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Горячий раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Стенки и фильтр обмывают горячей водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Фильтр с нерастворенным остатком помещают в платиновый тигель и осторожно озоляют. Остаток в тигле сплавляют с 1,0 г смеси для сплавления над горелкой. Сплав охлаждают и растворяют в 5 или максимально 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1 без нагревания и переливают в мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

9.3.2. Разложение пробы спеканием с перекисью натрия

Навеску массой 2,5 г сырья или 1,25 г обожженного материала тщательно смешивают в серебряном или платиновом тигле с 5 г перекиси натрия. Тигель накрывают крышкой, переносят в электрическую печь с автоматической регулировкой температуры и нагревают при температуре 495 °С в течение 5—7 мин.

После охлаждения содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 600 см³ и приливают 100 см³ воды для выщелачивания спеченной пробы. Остаток пробы на стенках тигля растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты 1:4 и добавляют в стакан с пробой. Тигель с крышкой ополаскивают водой, стакан накрывают часовым стеклом и приливают 35 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Содержимое стакана немного нагревают до растворения и удаления углекислого газа. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

9.3.3. Приготовленные по п. 9.4.1 или 9.4.2 растворы должны быть прозрачными. Если раствор мутный, то аликвотную часть его фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан. Первые две части фильтрата отбрасывают. Следующую порцию после разбавления водой используют для определения.

Аналогичным образом выполняют подготовку контрольного опыта на применяемые реактивы.

94 Проведение анализа

(Продолжение см. с. 244)

9.4.1. Из раствора пробы, приготовленного по п. 9.4.1 или п. 9.4.2, отбирают пипеткой 10 см³ в мерную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 2 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 4 см³ лантан-оксидного буферного раствора, доводят до метки водой и тщательно перемешивают. Раствор распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени. Используют резонансную длину волны 422,7 нм.

Записывают значения сигнала из трех измерений. Одновременно с анализом пробы градуируют прибор по стандартным растворам и растворам стандартных образцов, приготовленных по п. 9.4.1 или п. 9.4.2.

9.4.2. Если используют для определения содержания окиси кальция пламя закись азота—ацетилен, необходимо в раствор пробы добавить ионизованный буферный раствор вместо лантан-оксидного в количестве 5 см³ и далее поступают по п. 9.5.1.

Для градуировки прибора непосредственно в единицах концентрации или для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы с диапазоном концентрации 1,0—25,0 мг/см³ окиси кальция.

Затем в шесть из семи мерных колб вместимостью по 250 см³ отмеряют из бюретки 2,5; 12,5; 25,0; 37,5; 50,0 и 62,5 см³ разбавленного стандартного раствора окиси кальция. Во все колбы добавляют по 2 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 5 см³ раствора оксида магния А или Б в зависимости от способа разложения пробы и 4 см³ лантан-оксидного буферного раствора, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Если используют для определения содержания окиси кальция пламя закись азота-ацетилен, то нужно во все колбы добавлять ионизационный буферный раствор вместо лантан-оксидного в количестве 5 см³.

Измерения значений атомной абсорбции стандартных растворов проводят непосредственно перед измерением атомной абсорбции раствора пробы и повторяют после окончания измерений в тех же условиях. На основе полученных средних результатов строят градуировочный график.

В процессе измерения атомной абсорбции неоднократно проверяют правильность результатов измерений по растворам стандартных образцов.

Параллельно с измерением атомной абсорбции растворов проб и стандартных растворов измеряют атомную абсорбцию растворов контрольного опыта.

Наибольшая концентрация стандартного раствора имеет только информационное значение, так как приборы, имеющие корректор кривизны, позволяют измерять более высокие концентрации.

9.5. Обработка результатов

9.5.1. Массовую долю окиси кальция (X_8) в процентах вычисляют по формуле

$$X_8 = \frac{C \cdot Z \cdot V \cdot 10^{-4}}{m},$$

где C — массовая концентрация окиси кальция, найденная по градуировочному графику, или отсчитанная непосредственно с учетом контрольного опыта, мг/см³;

Z — фактор разбавления основного раствора пробы;

V — общий объем разбавленного раствора, см³;

m — масса навески пробы, г.

9.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 7 и 8.

Таблица 8

Массовая доля окиси кальция, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,02 до 0,05 включ.	0,005
Св. 0,05 » 0,10 »	0,01
» 0,10 » 0,30 »	0,03