МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ

Методы определения двуокиси циркония

ГОСТ 13997.4—84

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

МКС 81.080
ОКСТУ 1509

Дата введения 01.07.85

Настоящий стандарт устанавливает методы определения двуокиси циркония в материалах и изделиях огнеупорных цирконийсодержащих: прямой комплексонометрический с использованием индикатора ксиленолового оранжевого и обратный методы — с использованием индикатора ПАН (при массовой доле двуокиси циркония от 7 до 99 %); комплексонометрический метод с индикатором ксиленоловым оранжевым (при массовой доле двуокиси циркония от 5 до 65 %); гравиметрический фосфатный метод (при массовой доле двуокиси циркония до 65 %); прямой комплексонометрический метод с использованием индикатора ксиленолового оранжевого в сернокислой среде (при массовой доле двуокиси циркония от 60 до 94 %).

Стандарт соответствует СТ СЭВ 4426—83 в части гравиметрического метода определения двуокиси циркония и СТ СЭВ 4427—83 в части прямого комплексонометрического метода с использованием индикатора ксиленолового оранжевого (при массовой доле двуокиси циркония от 5 до 65 %).

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на комплексонометрическом определении двуокиси циркония путем прямого титрования раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого в солянокислой среде.

2.2. Реактивы и растворы

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоживают по ГОСТ 13997.3.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

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

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Смесь для сплавления, состоящая из безводного углекислого натрия и безводного тетраборнокислого натрия в соотношении 2:1. (Рекомендуется для разложения проб наряду с тройной смесью для материалов с массовой долей двуокиси циркония до 65 %).

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации эквивалента соляной кислоты, равной 1,5 моль/дм^3, и раствор 1:1.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрации эквивалента 0,5 моль/дм^3.

Гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 20 %.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор ксиленоловый оранжевый, водный раствор с массовой долей 0,5 % или сухая смесь с хлористым калием; индикатор смешивают в фарфоровой ступке в соотношении 1:100. Полученную смесь хранят в стеклянном сосуде из темного стекла.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

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

Индикатор метиловый красный, спиртовой раствор с массовой долей 0,1 %.

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

Циркония хлорокись, х.ч.

Стандартный раствор циркония: навеску хлорокиси циркония 13—14 г растворяют в 50—80 см^3 раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм^3 в стакане вместимостью 200 см^3. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают этим же раствором до метки и перемешивают.

Стандартный раствор циркония с массовой концентрацией двуокиси циркония около 0,005 г/см^3.

Точную массовую концентрацию двуокиси циркония устанавливают гравиметрическим методом. Для этого в стакан вместимостью 250—300 см^3 отбирают 20 см^3 стандартного раствора, разбавляют водой до 100 см^3, добавляют 2 г хлористого аммония, нагревают до 50—60 °С и осаждают избытком аммиака гидроокись циркония. Раствор с осадком нагревают до кипения, дают осадку осесть и отфильтровывают на фильтр диаметром 11 см «красная» или «белая лента». Осадок промывают горячим раствором азотнокислого аммония с массовой долей 2 % до отрицательной реакции на ион хлора (реакция с раствором азотнокислого серебра).

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают до постоянной массы в муфельной печи при 1200 °С. Массовую концентрацию двуокиси циркония в 1 см^3 (C) стандартного раствора находят делением массы осадка двуокиси циркония в граммах на 20.

Для приготовления стандартного раствора двуокиси циркония используют также двуокись циркония ос.ч. 7—2 или спектрально чистую, которые прокаливают перед взятием навески при 1200 °С в течение 2 ч.

2.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см^3 отбирают 20 см^3 стандартного раствора соли циркония, добавляют 30—40 см^3 раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм^3, кипятят в течение 5 мин, прибавляют 2—3 капли индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую. Перед концом титрования необходимо снова нагреть раствор до кипения и прокипятить 3—5 мин. Если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б прибавляют медленно, по каплям, до устойчивой желтой окраски. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), выраженную в граммах двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{20 \cdot C}{V},$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора соли циркония, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

20 — объем стандартного раствора циркония, взятый для титрования, см^3;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

2.3. Проведение анализа

Навеску материала массой 0,1 г смешивают в платиновом тигле № 100—7 или 100—9 с 3—4 г смеси для сплавления и сплавляют в муфельной печи при 950—1000 °С в течение 10—15 мин. Остывший сплав опускают вместе с тиглем в стакан вместимостью 500—600 см^3, в который предварительно наливают 180—200 см^3 раствора соляной кислоты 1,5 моль/дм^3, подогретой до 70—80 °С. Растворение сплава заканчивают на закрытой электроплитке со слабым нагревом.

Полученный прозрачный раствор охлаждают до 40—50 °С, переводят в коническую колбу вместимостью 500—700 см^3, обмывают тигель и стакан раствором соляной кислоты 1,5 моль/дм^3, приливают 5—10 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина, нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, добавляют 2—3 капли раствора индикатора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Перед концом титрования колбу с анализируемым раствором вновь нагревают до кипения, кипятят 3—6 мин. Если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б прибавляют медленно, по каплям, до устойчивой в течение 30 с желтой окраски. Допускается сплавление навески материала с 5 г калия пиросернокислого при температуре 800—850 °С до получения прозрачного расплава, растворение сплава в 180—200 см^3 раствора серной кислоты. Далее анализ ведут, как описано выше, начиная с операции приливания раствора гидроксиламина гидрохлорида.

При проведении полного анализа цирконовых концентратов и огнеупоров на его основе навеску материала массой 0,25 г сплавляют и разлагают сплав, как указано ранее. Полученный прозрачный раствор, охлажденный до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты 1 моль/дм^3, перемешивают (раствор 1).

При проведении полного анализа бадделеитовых порошков и циркониевых огнеупорных материалов и изделий (окисного типа) навеску материала массой 0,5 г сплавляют с 4—5 г калия пиросернокислого при 750—800 °С в муфельной печи в течение 15—20 мин. Полученный остывший сплав растворяют в 40—45 см^3 раствора соляной кислоты 1:1 при нагревании. Остывший до комнатной температуры раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят до метки водой, перемешивают (раствор 2).

Для определения массовой доли двуокиси циркония отбирают аликвотную часть раствора, равную 50—100 см^3, в коническую колбу вместимостью 500—700 см^3 и проводят определение по методике, приведенной ранее.

Оставшийся раствор 1 используют для определения окиси железа и двуокиси титана.

2.2, 2.2.1, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{V \cdot C_1 \cdot 100}{m},$$

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

C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

m — масса навески, г.

Массовая доля двуокиси циркония (X) представлена суммой двуокисей циркония и гафния. Массовая доля двуокиси гафния в сырьевых материалах, используемых для производства огнеупоров, не превышает 1—2 %.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси циркония приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля двуокиси циркония, %	Δ, %	Допускаемое расхождение, %		
		$d_к$	d_2	δ
От 5 до 10 включ.	0,2	0,3	0,2	0,1
Св. 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,2
» 20 » 50 »	0,5	0,6	0,5	0,3
» 50 » 99 »	0,7	0,8	0,7	0,4

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ С ИНДИКАТОРОМ ПАН

3.1 Сущность метода

Метод основан на определении двуокиси циркония по разности после комплексонометрического титрования его в сумме с алюминием, железом и титаном в среде ацетатного буферного раствора при pH 4,8—5,0 с использованием индикатора 1-(2-пиридил-азо)-2-нафтола (ПАН), а в качестве титранта — раствора сернокислой меди. Метод применяется при проведении полного анализа.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печи муфельные с нагревом до 950—1000 °С, 1100—1200 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563, № 100—7, 100—9, 100—10.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор с массовой долей 5 и 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

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

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Раствор ацетатный буферный с pH 4,8—5,0: 1000 см^3 раствора, 2 моль/дм^3 уксусной кислоты смешивают с 1000 см^3 раствора, содержащего 540 г 3-водного уксуснокислого натрия.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор молярной концентрации эквивалента меди сернокислой, равной 0,1 моль/дм^3: 12,5 г медного купороса ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) растворяют в воде, приливают 2 см^3 серной кислоты плотностью 1,84 г/см^3 и доводят водой до 1000 см^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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

Индикаторная бумага конго.

Титана двуокись, ос.ч.

Стандартный раствор двуокиси титана: навеску двуокиси титана массой 0,2 г, предварительно прокаленную при 1000 °С, сплавляют в кварцевом или платиновом тигле с 6 г пиросернокислого калия при 800 °С до получения прозрачного расплава. Остывший сплав растворяют в 150 см^3 раствора серной кислоты с массовой долей 10 % при нагревании на электроплитке с закрытой спиралью. Холодный прозрачный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки раствором серной кислоты с массовой долей 5 %, перемешивают.

Стандартный раствор сернокислого титана с массовой концентрацией двуокиси титана 0,0008 г/см^3.

Железа окись по ТУ 6—09—5346, х.ч.

Стандартный раствор железа: навеску массой 1 г, высушенную при 105—110 °С в течение 1 ч окиси железа, помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают 100 см^3 соляной кислоты (1:1) и, накрыв колбу стеклянным шариком, нагревают на водяной бане до полного растворения. Затем раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Стандартный раствор железа с массовой концентрацией окиси железа 0,002 г/см^3.

Циркония двуокись, стандартный раствор: готовят и устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора циркония в г/см^3 двуокиси циркония по п. 2.2.

Остальные реактивы и растворы по п. 2.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см^3 помещают 25 см^3 стандартного раствора циркония, приливают 70—80 см^3 раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3 и 20 см^3 раствора трилона Б 0,05 моль/дм^3. Содержимое колбы нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, после чего нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, приливают 20—25 см^3 буферного раствора с pH 4,8—5,0, 5—6 капель раствора индикатора ПАН и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Проводят три параллельных титрования.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), выраженную в г/см^3 двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{25 \cdot C}{V - K \cdot V_1},$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора циркония, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

25 — объем стандартного раствора циркония, взятый для титрования, см^3;

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

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

K — соотношение между раствором трилона Б и сернокислой меди.

3.2.2. Устанавливают соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди (K): 10 см^3 раствора трилона Б 0,05 моль/дм^3 помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 см^3, приливают примерно 100 см^3 воды, нагревают до 70—80 °С, приливают 15—20 см^3 ацетатного буферного раствора, 5—6 капель индикатора ПАН и титруют раствором сернокислой меди до перехода окраски из желто-зеленой в сине-фиолетовую. Для оценки соотношения растворов проводят не менее трех титрований и берут среднее арифметическое значение результатов.

Соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V}{V_1},$$

где V — объем раствора трилона Б, взятый для установки соотношения, см^3;

V_1 — объем раствора сернокислой меди, израсходованный на титрование, см^3.

3.2.3. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по окиси железа

В коническую колбу вместимостью 250—300 см^3 помещают 10 см^3 стандартного раствора железа, прибавляют 50—70 см^3 воды, 20—25 см^3 раствора трилона Б, нагревают до 60—70 °С, нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, далее поступают, как при установке массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония по п. 3.2.1.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_2), выраженную в г/см^3 окиси железа, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{10 \cdot C}{V - K \cdot V_1},$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора железа, выраженная в г/см^3 окиси железа;

10 — объем стандартного раствора железа, взятый для титрования, см^3;

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

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

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

3.2.4. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси титана

В коническую колбу вместимостью 250—300 см^3 помещают 25 см^3 стандартного раствора двуокиси титана, прибавляют 50 см^3 воды, 20—25 см^3 раствора трилона Б, нагревают до 60—70 °С, нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, далее поступают, как при установке массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония по п. 3.2.1.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_3), выраженную в г/см^3 двуокиси титана, вычисляют по формуле

$$C_3 = \frac{25 \cdot C}{V - K \cdot V_1},$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора титана, выраженная в г/см^3 двуокиси титана;

25 — объем стандартного раствора титана, взятый для титрования, см^3;

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

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

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди.

3.3. Проведение анализа

Навески анализируемого материала сплавляют и растворяют сплав по п. 2.3 или используют аликвотные части раствора 1 после гравиметрического отделения двуокиси кремния по ГОСТ 13997.3.

Отбирают аликвотную часть раствора 1 (п. 2.3) 50—100 см^3 в коническую колбу вместимостью 250—300 см^3, прибавляют 40—45 см^3 раствора трилона Б, нагревают и умеренно кипятят 3—5 мин, после чего нейтрализуют раствором аммиака по индикаторной бумаге конго до слабо-розового цвета, приливают 20—25 см^3 буферного раствора с pH 4,8—5,0, 5—6 капель раствора индикатора ПАН и оттитровывают избыток раствора трилона Б раствором сернокислой меди до перехода окраски раствора из желто-зеленой в сине-фиолетовую.

Массовые доли окисей железа и алюминия определяют по ГОСТ 13997.5 и ГОСТ 13997.7, используя аликвотные части раствора 1 по разд. 2 ГОСТ 13997.3.

Массовую долю двуокиси титана определяют из отдельной навески материала по ГОСТ 13997.6.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю двуокиси циркония (X_1) в процентах при определении его из суммы окислов циркония, алюминия, железа и титана вычисляют по формуле

$$X_1 = \left(\frac{V - K \cdot V_1}{m} - \frac{m_1}{C_2 \cdot 100} - \frac{m_2}{C_3 \cdot 100} - \frac{m_3}{C_4 \cdot 100} \right) \cdot C_1 \cdot 100,$$

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

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

K — соотношение между растворами трилона Б и сернокислой меди;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

m_1 — массовая доля окиси железа в пробе, определенная по ГОСТ 13997.5, %;

C_2 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 окиси железа;

m_2 — массовая доля двуокиси титана, определенная по ГОСТ 13997.6, %;

C_3 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 двуокиси титана;

m_3 — массовая доля окиси алюминия, определенная по ГОСТ 13997.7, %;

C_4 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 окиси алюминия, установленная по ГОСТ 13997.7;

C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ (в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

4.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении пробы со смесью тетраборнокислого и углекислого натрия, растворении полученного сплава в соляной кислоте и титровании циркония в кислой среде раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого при 100 °С.

4.2. Реактивы и растворы

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоживают по ГОСТ 13997.3.

Смеси для сплавления: безводные углекислый натрий и тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 1:1 или безводные углекислый натрий, углекислый калий, тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 1:1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации эквивалента, равной 1 моль/дм^3.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 20 %.

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

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

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

Раствор ацетатный буферный с pH 4,8—5,0: 1000 см^3 раствора 2 моль/дм^3 уксусной кислоты смешивают с 1000 см^3 раствора, содержащего 544 г 3-водного уксуснокислого натрия.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор молярной концентрации эквивалента трилона Б, равной 0,05 моль/дм^3: 18,6 г трилона Б растворяют в 1000 см^3 воды; если необходимо, раствор фильтруют.

4.2.1. Установка массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 500 см^3 помещают навеску азотнокислого свинца массой от 0,35 до 0,40 г. Навеску азотнокислого свинца растворяют в 200 см^3 воды, прибавляют 15 см^3 ацетатного буферного раствора и около 0,1 г сухого индикатора ксиленолового оранжевого. Титруют раствором трилона Б до перехода фиолетово-розовой окраски раствора в лимонно-желтую.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), выраженную в г/см^3 двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 123{,}22}{V \cdot 331{,}21},$$

где m — масса навески азотнокислого свинца, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3;

123,22 — молекулярная масса двуокиси циркония, г;

331,21 — молекулярная масса азотнокислого свинца, г.

Допускается применение двуокиси циркония ос.ч. для установки массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония.

В этом случае массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), выраженную в г/см^3 двуокиси циркония, определяют по разд. 3 и вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{m_1}{V_1},$$

где m_1 — масса навески двуокиси циркония, г;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

4.3. Проведение анализа

Навеску материала массой 0,2 г при массовой доле двуокиси циркония до 50 % и массой 0,1 г — при массовой доле свыше 50 % сплавляют с 20-кратным количеством смеси для сплавления в течение 15 мин в муфельной печи при (1100 ± 20) °С.

Тигель со сплавом охлаждают примерно до 100 °С и помещают в стакан вместимостью 400 см^3, в который предварительно налито 200 см^3 раствора соляной кислоты 1 моль/дм^3, накрывают часовым стеклом. Разложение сплава проводят на электроплитке закрытого типа при слабом нагреве. После разложения сплава тигель и покровное стекло споласкивают над стаканом тем же раствором соляной кислоты. Раствор переводят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, прибавляют 5—10 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина, около 0,1 г сухого индикатора ксиленолового оранжевого, нагревают, умеренно кипятят 3—5 мин и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Перед окончанием титрования колбу с анализируемым раствором нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин; если появилась малиновая окраска, титрование продолжают, раствор трилона Б приливают медленно, по каплям до устойчивой в течение 30 с желтой окраски.

4.4. Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{V \cdot C_1 \cdot 100}{m},$$

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

C_1 — массовая концентрация раствора трилона, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

m — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля двуокиси циркония, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 5 до 15 включ.	0,2
Св. 15 » 40 »	0,3
» 40 » 65 »	0,5

4а. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ

4а.1. Сущность метода

Метод основан на разложении навески в серной кислоте в присутствии сернокислого аммония и последовательном комплексонометрическом определении двуокиси циркония и окиси иттрия.

4а.2. Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204 и раствор 0,5 моль/дм^3.

Аммоний сернокислый безводный по ГОСТ 3769.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

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

Индикатор ксиленоловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,5 %.

Хлорокись циркония, х.ч.

Стандартный раствор циркония готовят по п. 2.2.

4а.2.1. Установление массовой концентрации раствора трилона Б по двуокиси циркония

В коническую колбу вместимостью 250—300 см^3 отбирают 20 см^3 стандартного раствора циркония, добавляют 40 см^3 раствора серной кислоты 0,5 моль/дм^3, 1,5 г сернокислого натрия и кипятят 5—10 мин. Затем в колбу доливают 80 см^3 дистиллированной воды и снова нагревают до кипения, добавляют 2—3 капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют до перехода малиновой окраски в желтую.

Массовую концентрацию (C) раствора трилона Б, выраженную в граммах двуокиси циркония, вычисляют по формуле

$$C = \frac{20 \cdot C}{V},$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора соли циркония, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

20 — объем стандартного раствора циркония, взятый для титрования, см^3;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3.

4а.3. Проведение анализа

Навеску образца массой 0,1 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, добавляют 2,5 г сернокислого аммония, 3—4 см^3 серной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на плитке до полного растворения пробы. Охлажденный раствор переносят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, прибавляют 1,5 г сернокислого натрия и кипятят 10—15 мин. Затем разбавляют водой примерно до 200 см^3, снова нагревают до кипения, добавляют 2—3 капли раствора ксиленолового оранжевого и титруют раствором трилона Б до перехода малиновой окраски в желтую (раствор А). Далее раствор А используют для определения окиси иттрия по ГОСТ 13997.10.

4а.4. Обработка результатов

4а.4.1. Массовую долю двуокиси циркония (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot C}{m} \cdot 100,$$

где V — объем раствора трилона, израсходованный на титрование, см^3;

C — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 двуокиси циркония;

m — масса навески образца, г.

4а.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли двуокиси циркония приведены в табл. 1.

Разд. 4а. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

5. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ (в огнеупорных материалах и изделиях с массовой долей двуокиси циркония до 65 %, кроме бадделеитовых)

5.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении пробы со смесью углекислого и тетраборнокислого натрия. Полученный сплав растворяют в растворе соляной кислоты. После выделения двуокиси кремния цирконий осаждают в виде фосфата и взвешивают его после прокаливания в виде осадка пирофосфата циркония.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь электрическая муфельная с температурой нагрева до 1100 °С.

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

Тигли корундовые.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199.

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

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, и раствор с массовой долей 2 %.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 5 %.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 25 %.

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

Барий хлористый по ГОСТ 4108, раствор с массовой долей 10 %.

5.3. Проведение анализа

В платиновом тигле сплавляют 12 г смеси для сплавления, предварительно выдерживают тигель при 360—380 °С до удаления кристаллизационной воды. После охлаждения добавляют в тигель от 0,5 до 1 г пробы (в зависимости от массовой доли двуокиси циркония) и сплавляют над газовой горелкой. Потом тигель со сплавом выдерживают от 60 до 90 мин в электрической печи при (1100 ± 20) °С.

Пробу считают полностью разложенной, если жидкий сплав прозрачен.

Тигель со сплавом охлаждают примерно до 100 °С, помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, накрывают часовым стеклом и обрабатывают 100 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1). После растворения сплава тигель и часовое стекло ополаскивают над стаканом горячей водой. К полученному раствору добавляют 20 $см^3$ этилового спирта и выпаривают на водяной бане досуха.

Высушенный остаток увлажняют соляной кислотой и высушивают в течение 2 ч от 110 до 120 °С. После охлаждения к остатку прибавляют 20 $см^3$ соляной кислоты и спустя 5—7 мин добавляют 100 $см^3$ горячей воды. Полученный раствор подогревают до полного растворения солей и отфильтровывают через фильтр «синяя лента» в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячим раствором соляной кислоты (1:5). Затем фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют и прокаливают в электрической муфельной печи в течение 30—40 мин при (1100 ± 20) °С. После охлаждения прокаленный осадок увлажняют несколькими каплями воды, приливают 8—10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и 5 капель раствора серной кислоты (1:1). Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха на закрытой электроплитке, не доводя до кипения.

Остаток в тигле сплавляют со смесью для сплавления. Полученный сплав растворяют в 25 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1) и присоединяют его к раствору в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают (раствор 2).

100 $см^3$ раствора 2 переводят пипеткой в стакан вместимостью 250 $см^3$ (при массовой доле двуокиси циркония менее 5 % используют от 150 до 200 $см^3$, которые помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$), прибавляют раствор аммиака до легкого помутнения; затем быстро прибавляют

12 см^3 серной кислоты. Затем добавляют 5 см^3 раствора перекиси водорода. После прибавляют 50 см^3 раствора фосфорнокислого аммония и осаждают фосфат циркония при слабом кипении в течение 25 мин, после чего раствор осторожно фильтруют через фильтр «синяя лента» и собирают осадок.

Осадок на фильтре промывают 3—4 раза раствором серной кислоты с массовой долей 2 % с добавкой 1 г фосфорнокислого аммония на 1000 см^3 раствора. Затем смывают осадок с фильтра в стакан, в котором проводилось осаждение, горячим раствором серной кислоты, применяемой в качестве промывной жидкости, прибавляют 100 см^3 раствора серной кислоты с массовой долей 2 %, несколько капель раствора перекиси водорода и 5 см^3 раствора фосфорнокислого аммония. Раствор с осадком нагревают, в течение 3 мин кипятят и фильтруют через тот же фильтр.

Осадок на фильтре промывают раствором азотнокислого аммония до отсутствия сульфатов, которое контролируется раствором хлористого бария.

Фильтр переносят во взвешенный корундовый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают в электрической муфельной печи при 1150 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Допускается определение двуокиси циркония из аликвотной части раствора 1 ГОСТ 13997.3.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю двуокиси циркония (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 0{,}4647 \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где m_1 — масса прокаленного осадка, г;

V — объем исходного раствора, см^3;

0,4647 — коэффициент пересчета пирофосфата циркония на двуокись циркония;

m — масса навески, г;

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

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля двуокиси циркония, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 5 включ.	0,1
Св. 5 » 15 »	0,2
» 15 » 40 »	0,3
» 40 » 65 »	0,5

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР**

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Л.А. Коробка, Г.И. Дмитриенко, Л.А. Павлова

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.09.84 № 3242**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13997.2—78**

4. **Стандарт соответствует СТ СЭВ 4426—83, СТ СЭВ 4427—83**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	3.2, 4.2	ГОСТ 4234—77	2.2
ГОСТ 83—79	2.2, 4.2, 5.2	ГОСТ 4236—77	4.2
ГОСТ 199—78	3.2, 4.2	ГОСТ 5456—79	2.2, 4.2
ГОСТ 1277—75	2.2	ГОСТ 6563—75	2.2, 3.2, 5.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2, 4.2, 5.2	ГОСТ 7172—76	2.2, 3.2
ГОСТ 3760—79	2.2, 5.2	ГОСТ 10484—78	5.2
ГОСТ 3769—78	4а.2	ГОСТ 10652—73	2.2, 4.2, 4а.2
ГОСТ 3772—74	5.2	ГОСТ 10929—76	5.2
ГОСТ 3773—72	2.2	ГОСТ 13997.0—84	1.1
ГОСТ 4108—72	5.2	ГОСТ 13997.3—84	2.2, 3.3, 4.2, 5.3
ГОСТ 4165—78	3.2	ГОСТ 13997.5-84 — ГОСТ 13997.7-84	3.3, 3.4.1
ГОСТ 4166—76	4а.2		
ГОСТ 4199—76	2.2, 4.2, 5.2	ГОСТ 13997.10—84	4а.3
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4а.2, 5.2	ГОСТ 18300—87	2.2, 3.2, 5.2
ГОСТ 4221—76	2.2, 4.2	ГОСТ 22867—77	2.2, 5.2
		ТУ 6—09—5346—87	2.2, 3.2

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ИЗДАНИЕ с Изменением № 1, утвержденным в ноябре 1989 г. (ИУС 2—90)**