

**Изменение № 1 ГОСТ 2642.3—86 Материалы и изделия огнеупорные. Методы определения двуокиси кремния**

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 25.10.89 № 3173

Дата введения 01.07.90

На обложке и первой странице под обозначением стандарта дополнить обозначением (СТ СЭВ 6437—88).

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «гравиметрический метод для магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалов и изделий (при массовой доле двуокиси кремния свыше 2 %), фотометрический метод для магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалов и изделий (при массовой доле двуокиси кремния до 2 %) и атомно-абсорбционный метод для магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалов и изделий (при массовой доле двуокиси кремния свыше 0,2 %)»;

второй абзац дополнить обозначением СТ СЭВ 6437 -88

Пункт 8.2. Заменить ссылку, ГОСТ 18300--72 на ГОСТ 18300 87

Пункт 9.2.2 Заменить ссылку ГОСТ 10575 -75 на ТУ 6 09 -4327-78

Стандарт дополнить разделами-- 11 13:

**«11. Гравиметрический метод определения двуокиси кремния в магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле двуокиси кремния свыше 2 %)**

**11.1 Сущность метода**

Метод основан на выделении двуокиси кремния в виде нерастворимого остатка путем двукратного выпаривания с соляной кислотой. Количество двуокиси кремния определяют по разности масс прокаленного остатка двуокиси кремния вместе с примесями и прокаленного остатка после его обработки фтористоводородной и серной кислотами

**11.2. Аппаратура, реактивы, растворы**

Сушильный шкаф с терморегулятором, обеспечивающий температуру нагрева  $(110 \pm 5)^\circ\text{C}$

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева до  $1200^\circ\text{C}$ .

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 77 и растворы 1:1, 5:95, 1:99.

Серебро атомное по ГОСТ 1277-75, раствор с массовой долей 1 %

Кислота серная по ГОСТ 4204--77, раствор 1:1

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

Калий пироксернистый по ГОСТ 7172--76.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83--79.

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

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

**11.3. Проведение анализа**

Навеску пробы обожженного материала или изделия массой 1,0 г или сырья массой 2,0 г помещают в фарфоровую чашку, наливают 10 см<sup>3</sup> воды и 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1, чашку накрывают часовым стеклом и ставят на водяную баню до полного растворения пробы.

Стекло снимают, ополаскивают водой и содержащийся в чашке раствор выпаривают на водяной бане досуха. Чашку с сухим остатком помещают в

(Продолжение см. с. 230)

сушильный шкаф и выдерживают 0,5 ч при температуре  $(110 \pm 2)$  °С. Затем остаток растирают платиновым шпателем и в чашку приливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, выдерживают 6 мин, приливают 100 см<sup>3</sup> горячей воды, перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают сначала горячим раствором соляной кислоты 5:95 для удаления ионов железа, а затем водой до удаления ионов хлора (для проверки на отсутствие реакции с раствором азотнокислого серебра). Фильтрат с промывными водами переносят в ту же фарфоровую чашку и вторично выпаривают на водяной бане досуха. Чашку с сухим остатком помещают в сушильный шкаф и выдерживают при  $(110 \pm 2)$  °С в течение 1 ч.

После охлаждения сухой остаток смачивают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, выдерживают 7 мин, добавляют 100 см<sup>3</sup> горячей воды и отфильтровывают осадок через фильтр средней плотности меньшего диаметра. Осадок на фильтре промывают раствором соляной кислоты 1:99, а затем горячей водой.

Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup> и сохраняют. Мокрые фильтры с осадками помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, озоляют и прокаливают при  $(1100 \pm 20)$  °С в электрической печи от 30 до 40 мин.

После охлаждения в эксикаторе тигель с прокаленным осадком взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы.

Прокаленный осадок увлажняют несколькими каплями воды и обрабатывают 8—10 см<sup>3</sup> раствора фтористоводородной кислоты в присутствии пяти капель раствора серной кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают на песчаной бане досуха. Для полного удаления серной кислоты тигель прокаливают над пламенем горелки и затем еще 15 мин в электрической печи при  $(1100 \pm 20)$  °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Разница масс соответствует содержанию двуокиси кремния.

Остаток в тигле сплавляют с пирросерноокислым калием или со смесью для сплавления, растворяют в 25 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1 и добавляют к фильтрату в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, затем доводят водой до метки. Этот раствор тщательно перемешивают и сохраняют для определения других компонентов.

#### 11.4. Обработка результатов

11.4.1. Массовую долю двуокиси кремния ( $X_{10}$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{10} = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

где  $m_1$  — масса тигля с прокаленным осадком двуокиси кремния до обработки кислотами, г;

$m_2$  — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой и прокаливания, г;

$m$  — масса навески пробы, г.

11.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать величин, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля двуокиси кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 2,0 до 5,0 включ.	0,10
Св. 5,0	0,20

(Продолжение см. с. 231)

**12. Фотометрический метод определения двуокиси кремния в магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле двуокиси кремния до 2 %)**

**12.1. Сущность метода**

Кремниевая кислота в кислой среде при рН до 2 образует с молибденово-кислым аммонием желтый комплекс кремнемолибденовой кислоты, который при восстановлении переходит в кремнемолибденовую синь. Оптическую плотность измеряют при длине волны от 800 до 820 нм или при использовании красного светофильтра.

**12.2. Аппаратура, реактивы, растворы**

Спектрофотометр и калориметр фотоэлектрический лабораторный.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 1,0 моль/дм<sup>3</sup>; 88,0 см<sup>3</sup> соляной кислоты разбавляют водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76 обезвоживают при температуре (400 ± 20) °С.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор приблизительно 4,0 моль/дм<sup>3</sup>; 28 см<sup>3</sup> азотной кислоты разбавляют водой до 1000 см<sup>3</sup> и перемешивают.

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

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой долей 10 %:

10 г кристаллического молибденовокислого аммония растворяют в 50—60 см<sup>3</sup> воды, нагревают до 70 °С, охлаждают и добавляют раствор аммиака до установления рН 7,5 по универсальной индикаторной бумаге. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77 и раствор с массовой долей 10 %.

Кислота 1-амино-2-нафтол-4-сульфоная

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77.

Натрий двусернистокислый.

Восстановительный раствор А: 0,15 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоной кислоты, 0,7 г сернистокислого натрия и 9 г двусернистокислого натрия растворяют в небольшом количестве воды (30 см<sup>3</sup>) при интенсивном перемешивании или слабым нагревании до температуры 50 °С. Раствор фильтруют через плотный фильтр, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> и хранят в пластмассовом сосуде в холодильнике. Раствор годен к применению до тех пор, пока обладает достаточным восстановительным действием.

Кислота аскорбиновая

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69

Восстановительный раствор Б: 5 г лимонной кислоты или 15 г винной кислоты и 4 г аскорбиновой кислоты растворяют на холоду в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор пригоден в течение 4—5 сут.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73 чистотой не менее 99,99 %.

Стандартный раствор двуокиси кремния: 0,1000 г двуокиси кремния, прокаленной при температуре 1100 °С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 2—3 г углекислого натрия. Сплав охлаждают и растворяют в воде, в которой также растворяют 20 г гидроокиси натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора двуокиси кремния содержит 0,100 мг двуокиси кремния.

Разбавленный стандартный раствор двуокиси кремния (градуировочный): отбирают пипеткой 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора двуокиси кремния в мерную

(Продолжение см. с. 232)

колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед применением. 1 см<sup>3</sup> разбавленного стандартного раствора двуокиси кремния содержит 0,010 мг двуокиси кремния

### 12.3. Проведение анализа

12.3.1. Навеску пробы обожженного материала массой 0,1 г или сырья массой 0,2 г помещают в платиновый тигель, добавляют 1 г смеси для сплавления. Тигель накрывают платиновой крышкой и прокаливают над горелкой или в электрической печи при температуре (1000±50) °С в течение 20—25 мин. Сплав охлаждают и растворяют в 30 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, переносят его в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают пипеткой аликвотную часть 25—50 см<sup>3</sup> исходного раствора, который содержит минимально 0,01 мг и максимально 0,2 мг двуокиси кремния.

Добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, разбавляют водой до 80 см<sup>3</sup>, добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора молибденовокислого аммония и выдерживают при комнатной температуре 15 мин. Затем в раствор желтого цвета прибавляют 4,0 см<sup>3</sup> раствора винной кислоты, через 5 мин 5,0 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты, перемешивают и затем добавляют 1,0 см<sup>3</sup> восстановительного раствора А. Содержимое колбы доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора синей окраски при длине волны 800—820 нм (красный светофильтр), пользуясь соответствующими кюветами

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы. На основе измеренной оптической плотности находят количество двуокиси кремния по градуировочному графику, который строят в тех же условиях

Вместо 1 см<sup>3</sup> восстановительного раствора А допускается также применение 5 см<sup>3</sup> восстановительного раствора Б.

12.3.2. Для построения градуировочного графика в шесть из семи колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отмеряют из бюретки 1,0; 5,0; 9,0; 12,0; 16,0 и 20,0 см<sup>3</sup> разбавленного стандартного раствора двуокиси кремния.

Во все колбы добавляют воду до 50 см<sup>3</sup> и подкисляют 6 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты. Добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты и далее поступают, как указано в п. 12.3.1. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им концентрациям двуокиси кремния строят градуировочный график.

### 12.4. Обработка результатов

12.4.1. Массовую долю двуокиси кремния ( $X_{11}$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{11} = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V} \cdot 100,$$

где  $m_1$  — масса двуокиси кремния, найденная по градуировочному графику, г;

$V_1$  — общий объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески пробы, г.

$V$  — объем аликвотной части исходного раствора, см<sup>3</sup>.

12.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать величин, приведенных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля двуокиси кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
До 0,50	0,03
Св. 0,50 до 1,00 включ.	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,08

(Продолжение см. с. 233)

**13. Атомно-абсорбционный метод определения двуокиси кремния в магниальных и магниально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле двуокиси кремния свыше 0,2 %)**

**13.1 Сущность метода**

Метод основан на измерении абсорбции раствора пробы и пламени закись азота-ацетилен при резонансной длине волны 251,6 нм

**13.2. Аппаратура, реактивы, растворы**

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для кремния

Тигли платиновые и серебряные по ГОСТ 6563—75.

Тигли из тефлона.

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  $(400 \pm 20)$  °С.

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

Натрия перекись

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77 и раствор с массовой долей 30 %

Магния окись по ГОСТ 4526—75.

Раствор А в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> отвешивают 5,0 г окиси магния и растворяют при нагревании в 100 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1. Затем в воде растворяют 5,0 г углекислого натрия и 9,5 г тетраборнокислого натрия. Раствор подкисляют 150 см<sup>3</sup> соляной кислоты 1:1. Углекислый газ удаляют кипячением. Растворы охлаждают, соединяют и переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Раствор Б: в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> взвешивают 5,0 г окиси магния и осторожно растворяют при нагревании в 220 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:4. Затем в 100 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Двуокись кремния по ГОСТ 9428—73 чистотой не менее 99,99 %

Стандартный раствор двуокиси кремния: 1,0000 г двуокиси кремния прокаленной при температуре 1100 °С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 10 г углекислого натрия. Сплав охлаждают и растворяют в теплой воде, в которой растворяют 20 г гидроокиси натрия. Прозрачный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см<sup>3</sup> стандартного раствора содержит 1,000 мг двуокиси кремния. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Для приготовления раствора двуокиси кремния можно также использовать способ растворения при давлении в растворе гидроокиси натрия в тигле из тефлона при температуре  $(240 \pm 10)$  °С

**13.3. Подготовка к анализу**

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

Навеску пробы массой 1,0 г сырья или 0,5 г обожженного материала помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>. Фильтр с нерастворимым 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 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:1 без нагревания и переливают в мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

### 13.3.2. Разложение пробы спеканием с перекисью натрия

Навеску пробы массой 2,5 г (1,0 г при массовой доле двуокиси кремния свыше 5,0 %) тщательно смешивают в серебряном или платиновом тигле с 5 г перекиси натрия. Тигель накрывают крышкой, переносят в муфельную печь и нагревают при температуре  $(490 \pm 10)^\circ\text{C}$  в течение 5—7 мин.

После охлаждения содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup> и приливают 100 см<sup>3</sup> воды для выщелачивания спеченной пробы. Остаток пробы на стенках тигля растворяют в 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:4 и добавляют в стакан с пробой. Тигель с крышкой ополаскивают водой, в стакан приливают 35 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты 1:4 и накрывают часовым стеклом. Содержимое стакана немного нагревают до растворения и удаления углекислого газа. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

13.3.3. Приготовленный по п. 13.3.1 или п. 13.3.2 раствор должен быть прозрачным. Если при определении большого количества двуокиси кремния (свыше 5 %) возникли затруднения, связанные с удержанием его в растворе, разложение пробы нужно повторить с меньшей навеской пробы (0,25 г).

Если раствор мутный вследствие других причин, следует часть раствора, используемого для определения, отфильтровать.

### 13.4. Проведение анализа

13.4.1. Раствор пробы, приготовленный по п. 13.3.1 или п. 13.3.2, распыляют в пламени закип азота-ацетилен, обогащенном ацетиленом, до получения большего размера «красной» зоны. Используют резонансную длину волны 251,6 нм. Остальные условия измерений — в соответствии с рекомендациями инструкции к прибору. Записывают значения сигнала из трех измерений. Одновременно с анализом пробы градуируют прибор по стандартным растворам и растворам стандартных образцов, приготовленным по п. 13.3.1 или п. 13.3.2.

При определении высоких концентраций двуокиси кремния растворы анализируемой пробы следует разбавить водой, но так, чтобы концентрация соли осталась на уровне неразбавленного раствора пробы. Для этого соответствующее количество раствора окиси магния вводят в мерную колбу перед доведением водой до метки.

13.4.2. Для градуировки прибора непосредственно в единицах концентрации или для построения градуировочного графика готовят стандартные растворы в диапазоне концентрации от 10,0 до 400,0 мг/см<sup>3</sup> двуокиси кремния.

В девять из десяти мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отмеряют из бюретки 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 и 40,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора двуокиси кремния.

Во все колбы добавляют по 50 см<sup>3</sup> раствора оксида магния А или Б в зависимости от способа разложения пробы, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Измерение 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 измерений 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.

### 13.5. Обработка результатов

13.5.1. Массовую долю двуокиси кремния ( $X_{12}$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{12} = \frac{C \cdot V \cdot 10^{-4}}{m},$$

(Продолжение см. с. 235)

(Продолжение изменения к ГОСТ 2642.3—86)

где  $C$  — массовая концентрация двуокиси кремния, найденная по градуировочному графику или отсчитанная по прибору с цифровым отсчетом показаний с учетом контрольного опыта, мг/см<sup>3</sup>;

$V$  — общий объем исходного раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески пробы, г.

13.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 5 и 6».

(ИУС № 1 1990 г.)