

*Канд. техн. наук Ю. А. Спирин,
канд. техн. наук В. С. Шаповалов,
Н. Н. Кончинко, Н. К. Терлецкая, Т. Ф. Пахомова
(ПАО «УКРНИИ ОГНЕУПОРОВ ИМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»,
г. Харьков, Украина)*

**Работа ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»
по гармонизации национальных стандартов
на методы химического анализа
магнезиальных и доломитовых огнеупоров
с международными стандартами,
выполненная в 2011 году**

Введение

Начиная с 2003 года и, особенно, с 2007 года проводится международная стандартизация на методы химического анализа огнеупоров и огнеупорного сырья. Торговля в рамках ВТО потребовала введения единых требований к методам оценки качества выпускаемой и продаваемой продукции, в том числе и огнеупорной, что вызвало необходимость разработки и введения в действие международных стандартов. Действующие в Украине стандарты на методы химического анализа огнеупоров и огнеупорного сырья являются, как правило, межгосударственными в рамках СНГ (ГОСТы), которые были разработаны свыше 25 лет назад. Они включают, в основном, методы мокрого химического анализа, фотометрический метод и, в редких случаях, атомно-абсорбционный.

В соответствии с планами национальной стандартизации Украины, ПАО «УКРНИИ ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в 2008—2010 гг. были разработаны проекты четырех национальных стандартов на методы химического анализа огнеупоров, гармонизированные с международными стандартами: ДСТУ ISO 26845 «Химический анализ огнеупоров. Общие требования к мокрому химическому анализу, методам атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС)», ДСТУ ISO 21587 «Огнеупоры алюмосиликатные. Химический анализ (альтернативный рентгенофлуоресцентному методу) —

Часть 1: Аппаратура, реактивы, разложение пробы и гравиметрическое определение оксида кремния (IV), Часть 2: Мокрый химический анализ и Часть 3: Методы индуктивно-связанной плазмы и атомно-абсорбционной спектроскопии».

В 2011 г. ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО» в продолжение начатой в 2008—2010 гг. работы разработал проект национального стандарта ДСТУ ISO 10058-1: «Огнеупоры магнезиальные и доломитовые. Химический анализ (альтернативный рентгенофлуоресцентному методу) — Часть 1: Аппаратура, реактивы, разложение пробы и гравиметрическое определение оксида кремния (IV) (ISO 10058-1: 2008, IDT)». Целью разработки проекта нового национального стандарта ДСТУ ISO 10058-1 являлось приведение в соответствие с международными требованиями используемой аппаратуры, реактивов и методик проведения анализа.

В проекте этого стандарта использованы термины и определения, лабораторная посуда и аппаратура, приведенные в упомянутом выше проекте стандарта ДСТУ ISO 26845. Он устанавливает процедуры химического анализа магнезиальных и доломитовых огнеупорных изделий и сырьевых материалов в интервалах определений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Интервал определения (проценты по массе)

Компонент	Интервал	Компонент	Интервал
SiO ₂	0,1—10*	MgO	30—99,9
Al ₂ O ₃	0,05—10	Na ₂ O	0,01—1
Fe ₂ O ₃	0,01—10	K ₂ O	0,01—1
TiO ₂	0,01—1	Cr ₂ O ₃	0,01—3
MnO	0,01—1	ZrO ₂	0,01—1
CaO	0,01—60	P ₂ O ₅	0,01—5
ППП	0,01—60	—	—

* Значения, за исключением потери при прокаливании (ППП), приведены на прокаленное вещество.

Аппаратура

В проекте данного стандарта используется лабораторная аппаратура, которая приведена в ДСТУ ISO 26845:

1. Спектрометры.
2. Средства нагрева.
3. Оборудование.
4. Платиновая посуда.
5. Стеклянная посуда.
6. Изделия из фарфора.
7. Изделия из пластмассы.

Реактивы

Кроме реактивов, приведенных в ДСТУ ISO 26845, в разработанном проекте стандарта изложена методика приготовления специфических реактивов, используемых при химическом анализе магнезиальных и доломитовых огнеупоров. Для проведения анализа, если в методике не указано другого, используются реактивы только определенной аналитической марки, только дистиллированная вода или вода эквивалентной чистоты. Реактивы должны соответствовать требованиям международных стандартов: ISO 6353-1, ISO 6353-2, ISO 6353-3. Специфические требования к реактивам приведены в соответствующем разделе ДСТУ ISO 10058-1. Предложено для приготовления стандартных титрованных и стандартных растворов использовать металлические цирконий, железо, алюминий, марганец и т. д., а также при химическом анализе огнеупоров и огнеупорного сырья используется 13 видов индикаторов.

Разложение пробы

В проекте данного стандарта приведены способы разложения анализируемой пробы и подготовки растворов, которые используются при проведении химического анализа. Для обеспечения всех требований «мокрых» методов, пламенной фотометрии, атомно-адсорбционной спектрометрии (AAS) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP — AES) используются следующие методы разложения пробы:

- разложение сплавлением с последующим извлечением массы присутствующего кремнезема коагуляцией (аналогично ГОСТ 2642.3—67, п.4);
- разложение сплавлением и растворением в серной кислоте;
- разложение и извлечение кремнезема плавиковой кислотой для метода пламенной фотометрии;

- разложение и извлечение кремнезема для метода AAS;
- разложение и извлечение кремнезема для метода ICP — AES.

Приготовление раствора для определения в нем остаточного SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MnO , Cr_2O_3 , ZrO_2 и P_2O_5 проводят одним из двух способов:

- сплавлением с карбонатом щелочного металла и борной кислотой, разложением сплава соляной кислотой и извлечением массы SiO_2 коагуляцией;

- сплавлением с карбонатом щелочного металла и борной кислотой и растворением в серной кислоте.

Расчет и представление результатов анализа проводят согласно ДСТУ ISO 26845.

Нормы точности

В проекте гармонизированного стандарта приведены допускаемые расхождения в значениях результатов анализа при определении потери при прокаливании и массовых долей оксидов кремния (IV), алюминия, железа (III), титана (IV), марганца (II), кальция, магния, натрия, калия, хрома (III), циркония (IV), фосфора (V), и бора [1—16].

Максимально допускаемое расхождение в значениях результатов анализа должно отвечать требованиям ДСТУ ISO 26845 и табл. 2.

Протокол анализа готовят согласно ДСТУ ISO 26845.

В проект гармонизированного с международным стандартом ISO 10058-1:2008 внесен ряд редакционных изменений, соответствующих требованиям национальной стандартизации Украины:

- слова «эта часть международного стандарта» заменены на «этот стандарт»;

- изъят первоначальный справочный материал ISO 10058-1:2008 («Предисловие»);

- единицы измерения объема «мл» и «л» заменены на «см³» и «дм³».

Проект разработанного стандарта согласован с Ассоциацией «Укротнеупор», ПАО «Пантелеймоновский огнеупорный завод», ПАО «Запорожогнеупор» и головной организацией Госпотребстандарта Украины — ГП «УкрНИУЦ» и направлен на утверждение в Министерство экономического развития и торговли Украины.

Допускаемое расхождение в значениях результатов анализа

Массовая доля, %	Компоненты													
	ППП	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	P ₂ O ₅	B ₂ O ₃
Меньше 0,1	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	—	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
0,1—0,2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,05	—	0,05	0,05	0,02	0,02	0,03	0,03
0,2—0,5	0,05	0,05	0,05	0,05	0,03	0,05	0,05	—	0,05	0,05	0,03	0,03	0,05	0,05
0,5—2	0,05	0,05	0,05	0,05	0,04	0,05	0,05	—	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
2—5	0,10	0,10	0,10	0,10	—	—	0,10	—	—	—	0,10	—	0,10	—
5—10	0,20	0,20	0,20	0,20	—	—	0,20	—	—	—	—	—	—	—
10—20	0,2	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—	—	—
20—50	0,2	—	—	—	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—	—
Больше 50	0,2	—	—	—	—	—	0,2	0,2	—	—	—	—	—	—

Заключение

Разработан проект нового, гармонизированного с международным стандарта ДСТУ ISO 10058-1: «Огнеупоры магнезиальные и доломитовые. Химический анализ (альтернативный рентгенофлуоресцентному методу) — Часть 1: Аппаратура, реактивы, разложение пробы и гравиметрическое определение оксида кремния (IV)», в который включена современная аппаратура и реактивы для проведения химического анализа, методики подготовки проб, нормы точности и порядок оформления результатов анализа.

Библиографический список

1. Общие требования к методам анализа : ГОСТ 2642.0—86 // Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 3—6.
2. Метод определения гигроскопической влаги : ГОСТ 2642.1—86 // Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 7—8.
3. Методы определения потери массы при прокаливании : ГОСТ 2642.2—86 //

Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 9—12.

4. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду кремнію (IV) : ДСТУ 3305.3-96 (ГОСТ 2642.3—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 40 с. — (Міждержавний стандарт).

5. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду алюмінію : ДСТУ 3305.4-96 (ГОСТ 2642.4—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 40 с. — (Міждержавний стандарт).

6. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду заліза (III) : ДСТУ 3305.5-96 (ГОСТ 2642.5—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 32 с. — (Міждержавний стандарт).

7. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду титану (IV) : ДСТУ 3305.6-96 (ГОСТ 2642.6—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 20 с. — (Міждержавний стандарт).

8. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду кальцію : ДСТУ 3305.6-96 (ГОСТ 2642.7—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 32 с. — (Міждержавний стандарт).

9. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду магнію : ДСТУ 3305.8-96 (ГОСТ 2642.8—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 20 с. — (Міждержавний стандарт).

10. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду хрому (III) : ДСТУ 3305.9-96 (ГОСТ 2642.9—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 28 с. — (Міждержавний стандарт).

11. Методы определения оксида фосфора (V) : ГОСТ 2642.10—86 // Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 125—128.

12. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксидів калію та натрію : ДСТУ 3305.11-96 (ГОСТ 2642.11—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 16 с. — (Міждержавний стандарт).

13. Вогнетриви та вогнетривка сировина. Методи визначення оксиду марганцю (II) : ДСТУ 3305.12-96 (ГОСТ 2642.12—97). — [Чинний від 1999-01-01]. — К. : Держстандарт України, 1998. — 24 с. — (Міждержавний стандарт).

14. Методы определения оксида бора : ГОСТ 2642.13—86 // Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 138—141.

15. Методы определения двуокиси циркония : ГОСТ 2642.14—86 // Материалы и изделия огнеупорные. Методы анализа. — М. : Изд-во стандартов, 1986. — С. 142.

16. Периклаз электротехнический. Методы химического анализа : ГОСТ 24523.0—80 — ГОСТ 24523.6—80. — М. : Изд-во стандартов, 1981. — 28 с.

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.