МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15′.295—198:546.76.06:006.354 Группа В19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

Методы определения хрома

Ferrotitanium. Methods of chromium determination

ГОСТ 14250.12—85

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.86

Настоящий стандарт устанавливает методы определения хрома в ферротитане:
фотометрический — при массовой доле хрома от 0,05 до 0,2 %;
титриметрический — при массовой доле хрома от 0,2 до 2,0 %;
атомно-абсорбционный — при массовой доле хрома от 0,05 до 2,0 %.
Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4528—84.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении хрома до шестивалентного марганцовокислым калием и окислении дефинилкарбазида хромом (VI) в сернокислой среде с образованием окрашенного комплексного соединения. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 580 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 510—560 нм.

Мешающие определению элементы отделяют осаждением углекислым натрием.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота соляная поГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:4.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

1,5-дифенилкарбазид по ТУ 6—09—07—1672, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 1 г/дм^3: 0,1 г реактива растворяют в 10 см^3 уксусной кислоты, приливают 90 см^3 воды и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1985
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Стандартный раствор хрома: 0,2829 г двухромовокислого калия, при необходимости перекристаллизованного и высушенного в течение 1 ч при температуре 170—180 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,0001 г хрома.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферротитана массой 0,2 г растворяют в зависимости от массовой доли кремния одним из двух способов.

Способ 1. При массовой доле кремния до 5 % навеску ферротитана помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 20 см^3 соляной кислоты, 5 см^3 раствора серной кислоты 1:1 и нагревают до растворения навески. Затем приливают по каплям 1—2 см^3 азотной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Содержимое колбы охлаждают, приливают 30—40 см^3 воды и нагревают до растворения солей.

При наличии нерастворимого остатка его отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают горячей водой, собирая фильтрат в коническую колбу вместимостью 250 см^3 (основной раствор). Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 800—850 °С. Осадок в тигле смачивают 2—3 каплями воды, приливают 3—5 капель раствора серной кислоты 1:1 и 3—4 см^3 раствора фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха и прокаливают при температуре 550—600 °С. Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г пиросернокислого калия, тигель охлаждают и плав растворяют в 20—25 см^3 воды. Полученный раствор присоединяют к основному раствору и выпаривают до объема 30—40 см^3.

Способ 2. При массовой доле кремния свыше 5 % навеску ферротитана помещают в платиновую чашку, смачивают 2—3 см^3 воды, приливают 1,5—2 см^3 раствора фтористоводородной кислоты, 3—4 см^3 азотной кислоты, чашку с раствором нагревают до полного растворения навески, приливают 5 см^3 раствора серной кислоты 1:1 и выпаривают до паров серной кислоты. Содержимое чашки охлаждают, приливают 5—10 см^3 воды, нагревают до растворения солей и переводят в коническую колбу вместимостью 250 см^3, обмывая стенки чашки горячей водой. Раствор выпаривают до объема 30—40 см^3.

В полученный одним из указанных способов раствор, нагретый до температуры 70—80 °С, приливают 1 см^3 раствора марганцовокислого калия, кипятят до выпадения осадка двуокиси марганца и разбавляют горячей водой до 40—50 см^3, затем небольшими порциями при перемешивании приливают 30 см^3 раствора углекислого натрия. Раствор с осадком охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухую колбу вместимостью 250 см^3, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть анализируемого раствора 25 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 3 см^3 раствора серной кислоты 1:4, 50 см^3 воды, 5 см^3 раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 10—15 мин, если соотношение ванадия и хрома в пробе не превышает 3:1, или через 25—30 мин, если оно больше, измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 580 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 510—560 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массу хрома определяют по градуировочному графику.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб из семи вместимостью по 250 см^3 помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 3,0 и 4,0 см^3 стандартного раствора хрома, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00015; 0,00025; 0,00030 и 0,00040 г хрома, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотные части растворов по 25 см^3 помещают в мерные колбы вместимостью по 100 см^3, приливают по 3 см^3 раствора серной кислоты 1:4 и далее поступают, как указано в п. 2.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора хрома.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю хрома (Cr) в процентах вычисляют по формуле

$$Cr = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 , \qquad (1)$$

где m_1 — масса хрома, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса навески, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли хрома приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля хрома, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемое расхождение, %			
		двухсредних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 0,05 до 0,1 включ.	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
Св. 0,1 » 0,2 »	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,05	0,04	0,05	0,02
» 1,0 » 2,0 »	0,05	0,07	0,06	0,07	0,03

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении трехвалентного хрома надсернокислым аммонием до шестивалентного в сернокислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Хромовую кислоту восстанавливают раствором соли двухвалентного железа, избыток которого оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

3.2. Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:4, 1: 19.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3: 0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют при нагревании в 100 см^3 раствора углекислого натрия.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220 с концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3: 0,9808 г двухромовокислого калия, при необходимости перекристаллизованного и высушенного в течение 1 ч при температуре 170—180 °С, растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора двухромовокислого калия содержит 0,0003466 г хрома.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3: 8 г соли растворяют в 800—900 см^3 раствора серной кислоты 1:19 в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доливают до метки раствором серной кислоты 1:19 и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по двухромовокислому калию следующим образом: в коническую колбу вместимостью 500 см^3 приливают 25 см^3 раствора двухромовокислого калия, 30 см^3 раствора серной кислоты 1:4 и 200 см^3 воды. К раствору прибавляют 7 капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора до перехода синефиолетовой окраски раствора в зеленую.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (T), выраженную в г/см^3 хрома, вычисляют по формуле

$$T = \frac{C_1 \cdot V_1}{V}, \qquad (2)$$

где C_1 — концентрация хрома в растворе двухромовокислого калия, г/см^3;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, взятый для титрования, см^3;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3: 0,64 г марганцовокислого калия растворяют в 500—600 см^3 воды, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор переводят в склянку из

темного стекла, в которой его оставляют на 7—10 сут., а затем сливают в другую склянку из темного стекла.

Для установки соотношения растворов марганцовокислого калия и соли Мора в колбу вместимостью 250 см^3 приливают из бюретки 25 см^3 раствора соли Мора, 100 см^3 воды, 40 см^3 раствора серной кислоты 1:4 и титруют марганцовокислым калием до слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

Соотношение растворов марганцовокислого калия и соли Мора (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_2}{V_3}, \qquad (3)$$

где V_2 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3;

V_3 — объем раствора соли Мора, взятый для титрования, см^3.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия (T_1), выраженную в г/см^3 хрома, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{T}{K}. \qquad (4)$$

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

Навеску ферротитана массой, указанной в табл. 2, помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 10 см^3 раствора фтористоводородной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты. Чашку с раствором нагревают до растворения навески, приливают 20 см^3 раствора серной кислоты 1:1, нагревают до паров серной кислоты и охлаждают. Стенки чашки обмывают небольшим количеством воды и вновь выпаривают раствор до паров серной кислоты.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Масса навески, г
От 0,2 до 1,0 включ.	1,0
Св. 1,0 » 2,0 »	0,5

После охлаждения в чашку прибавляют 30 см^3 воды и растворяют соли при нагревании. Затем содержимое чашки переводят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, приливают горячей воды до 200 см^3, приливают 10 см^3 раствора серной кислоты 1:1, 10 см^3 раствора азотнокислого серебра, 30 см^3 раствора надсернокислого аммония, нагревают до появления малиновой окраски и кипятят до полного окисления хрома и разложения надсернокислого аммония. Затем добавляют 10 см^3 раствора хлористого натрия и кипятят до исчезновения малиновой окраски. Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют из бюретки раствор соли Мора до перехода желтой окраски раствора в зеленую, добавляют еще 7—10 см^3 раствора соли Мора. Избыток раствора соли Мора при энергичном перемешивании оттитровывают раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю хрома (Cr) в процентах вычисляют по формуле

$$\mathrm{Cr} = \frac{T_1(K \cdot V_4 - V_5)}{m} \cdot 100, \qquad (5)$$

где V_4 — объем раствора соли Мора, взятый для титрования, см^3;

V_5 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка раствора соли Мора, см^3;

m — масса навески, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли хрома приведены в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и азотной кислот, последующем выпаривании с хлорной кислотой, распылении раствора в пламя закись азота-ацетилен и измерении атомной абсорбции хрома при длине волны 357,9 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная плотностью 1,53 или 1,67 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Железо металлическое.

Железо треххлористое по ГОСТ 4147.

Раствор железа: 12,5 г металлического железа или 60,5 г треххлористого железа растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты и окисляют 4—6 каплями азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,025 г железа.

Титан металлический.

Раствор титана: 12,5 г титана растворяют при нагревании в 250 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,025 г титана.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, раствор с массовой концентрацией 190 г/дм^3.

Хром металлический.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Стандартные растворы хрома.

Раствор А: 0,5000 г хрома в высоком стакане вместимостью 400 см^3 растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты при нагревании, накрыв стакан часовым стеклом. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают

или 1,4144 г двухромовокислого калия, при необходимости перекристаллизованного и высушенного в течение 1 ч при температуре 170—180 °С и охлажденного в эксикаторе, растворяют в высоком стакане вместимостью 400 см^3 в 200 см^3 воды, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г хрома.

Раствор Б: 25,0 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00025 г хрома.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску ферротитана массой 0,5 г при массовой доле хрома до 1 % или 0,25 г при массовой доле хрома свыше 1 % растворяют в зависимости от массовой доли кремния в пробе одним из двух способов.

Способ 1. При массовой доле кремния до 5 % навеску ферротитана помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 10—15 см^3 раствора соляной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения пробы, затем добавляют 10 см^3 хлорной кислоты.

Способ 2. При массовой доле кремния свыше 5 % навеску ферротитана помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 10 см^3 раствора фтористоводородной кислоты и небольшими порциями 5 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения пробы, затем добавляют 10 см^3 хлорной кислоты.

Раствор, полученный способом 1 или 2, выпаривают до паров хлорной кислоты, выпаривание продолжают еще в течение 5 мин, затем раствор охлаждают, добавляют 50 см^3 воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10 см^3 раствора хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

4.3.2. Для построения градуировочного графика при массовой доле хрома до 1 % в восемь стаканов вместимостью по 250 см^3 наливают по 2 см^3 раствора железа и по 2 см^3 раствора титана на каждые 10 % их содержания в навеске, добавляют по 5 см^3 азотной кислоты, затем в семь стаканов

добавляют 1,0; 3,0; 6,0 см^3 раствора Б, далее 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 раствора А, что соответствует 0,00025; 0,00075; 0,00150; 0,00200; 0,00300; 0,00400 и 0,00500 г хрома.

При массовой доле хрома свыше 1 % в семь стаканов вместимостью по 250 см^3 наливают по 1 см^3 раствора железа и по 1 см^3 раствора титана на каждые 10 % их содержания в навеске, добавляют по 5 см^3 азотной кислоты, затем в шесть стаканов добавляют 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 см^3 раствора А, что соответствует 0,0025; 0,0030; 0,0035; 0,0040; 0,0045 и 0,0050 г хрома.

Во все стаканы добавляют по 10 см^3 хлорной кислоты и выпаривают растворы до паров хлорной кислоты, выпаривание продолжают еще в течение 5 мин, затем растворы охлаждают, добавляют по 5 см^3 воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см^3, добавляют по 10 см^3 раствора хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

4.3.3. Атомную абсорбцию хрома измеряют в анализируемом растворе, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 357,9 нм в пламени закись азота—ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор хрома, из значений абсорбции растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им массовым долям хрома.

После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции анализируемого раствора находят концентрацию хрома в растворе по градуировочному графику.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю хрома (Cr) в процентах вычисляют по формуле

$$Cr = \frac{C \cdot V_6}{m} \cdot 100 , \qquad (6)$$

где C — концентрация хрома в растворе, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V_6 — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески, г.

4.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли хрома приведены в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Г.И. Капланов, И.К. Майборода, П.М. Геращенко, Н.И. Литвиненко, А.В. Цевина, Т.И. Гуреева, В.А. Джурда

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.04.85 № 1251**

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4528—84**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД,на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 61—75	2.2
ГОСТ 83—79	2.2,3.2
ГОСТ 1277—75	3.2
ГОСТ 3118—77	2.2,4.2
ГОСТ 4147—74	4.2
ГОСТ 4204—77	2.2,3.2
ГОСТ 4220—75	2.2,3.2,4.2
ГОСТ 4233—77	3.2
ГОСТ 4234—77	4.2
ГОСТ 4461—77	2.2,3.2,4.2
ГОСТ 6613—86	1.2
ГОСТ 7172—76	2.2
ГОСТ 10484—78	2.2,3.2,4.2
ГОСТ 20478—75	3.2
ГОСТ 20490—75	2.2,3.2
ГОСТ 28473—90	1.1
СТ СЭВ 4528—84	Вводная часть
ТУ 6—09—07—1672—88	2.2

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—12—94)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1998 г.) с Изменением № 1, утвержденным в ноябре 1990 г. (ИУС 1—91)**

Редактор *Р.Г.Говердовская*
Технический редактор *В.Н.Прусакова*
Корректор *В.И.Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 16.02.99. Подписано в печать 18.03.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,87.
Тираж 138 экз. С 2276. Зак. 247.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru