МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения кремния

ГОСТ 2604.3—83

Alloy cast iron.
Methods for determination of silicon

МКС 77.080.10
ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.84

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения кремния (при массовой доле от 0,05 до 5,0 %), гравиметрический метод определения кремния (при массовой доле от 0,10 до 20,0 %) в легированном чугуне.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не превышает предела, приведенного в таблице при выполнении следующих условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности $P = 0,95$) значения d_2 (d_3), приведенного в таблице;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности $P = 0,85$) значение δ, приведенное в таблице.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли кремния. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности $P = 0,95$) значения $d_к$, приведенного в таблице.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании желтого кремнемолибденового комплекса, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

Мешающее влияние фосфорномолибденового комплекса устраняется добавлением щавелевой кислоты при растворении в соляной кислоте и лимонной — при растворении в серной кислоте. Мышьяковомолибденовый комплекс образуется только при температуре кипения раствора.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

gost.e-ecolog.ru

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:3,5.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, раствор с массовой концентрацией 0,08 г/см³.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 0,02 г/см³, свежеприготовленный.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652.

Смесь лимонной и аскорбиновой кислот, свежеприготовленная: 2,5 г лимонной и 0,5 г аскорбиновой кислот растворяют в 100 см³ воды.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1 и 1:20.

Железо карбонильное, ос. ч.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор с массовой концентрацией 0,05 г/см³, перекристаллизованный из спиртового раствора.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают и выдерживают в проточной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера с фильтром средней плотности «белая лента». Кристаллы промывают два—три раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий кремнекислый, стандартный раствор, с массовой концентрацией кремния 0,0002 г/см³: 0,2140 г двуокиси кремния, прокаленной до постоянной массы при 1000—1100 °С, помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г углекислого натрия, перемешивают, закрывают крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С. Тигель охлаждают, ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ воды и нагревают до полного растворения плава.

Раствор кремнекислого натрия фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, фильтр промывают три—пять раз горячей водой и отбрасывают. Раствор в колбе охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор кремнекислого натрия хранят в полиэтиленовой или кварцевой посуде.

Определение массовой концентрации стандартного раствора: 50 см³ стандартного раствора помещают в стакан вместимостью 300—400 см³. Далее определение проводят по п. 3.3.

Массовую концентрацию (X) стандартного раствора, выраженную в г/см³ кремния, вычисляют по формуле

$$T = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}4675}{50},$$

где m_1 — масса тигля с осадком двуокиси кремния, г;

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

m_3 — масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля с остатком в контрольном опыте после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4675 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

50 — объем стандартного раствора, взятого для анализа, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. *Определение кремния (0,05— 1,0 %)*

Навеску чугуна массой 0,2 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане 3—5 мин. Приливают 1 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески. Затем приливают 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³ и промывают осадок на фильтре 3—4 раза небольшими порциями горячей воды.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 900—1000 °С. После охлаждения в эксикаторе содержимое тигля сплавляют с 0,5 г углекислого натрия или углекислого калия-натрия при 1000—1100 °С.

Тигель с плавом охлаждают, ополаскивают внешние стенки тигля водой и помещают в стакан вместимостью 200 см³. Плав выщелачивают в 20—25 см³ воды при нагревании. Раствор охлаждают и присоединяют к основному фильтрату, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 150— 200 см³, отбрасывая первые порции раствора, предварительно ополоснув ими колбу.

В две мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ раствора, по 50 см³ воды, и в одну из них добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония; раствор второй колбы используют в качестве раствора сравнения. Появление осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденовокислого аммония свидетельствует о pH 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Через 15 мин после добавления раствора молибденовокислого аммония приливают последовательно по 5 см³ серной кислоты (1:1), по 5 см³ раствора щавелевой кислоты и по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты. После добавления каждого реактива растворы перемешивают, доливают водой до метки, перемешивают и выдерживают в течение 20 мин при (20 ± 4) °С.

Величину оптической плотности растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 830 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны (630 ± 20) нм (красный светофильтр) в кювете оптимального размера относительно раствора сравнения.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом поправки контрольного опыта находят массу кремния по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В восемь стаканов вместимостью 100 см³ помещают по 0,2 г карбонильного железа и в семь из восьми 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора кремния, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016 и 0,00020 г кремния в 100 см³ фотометрируемого раствора. Раствор в восьмом стакане, не содержащий кремний, используют в качестве раствора сравнения.

В каждый стакан приливают по 20 см³ соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане 3—5 мин, затем по 1 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески, затем приливают по 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Растворы из стаканов переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³ помещают аликвотные части раствора по 10 см³, по 50 см³ воды и по 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Появление осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденовокислого аммония свидетельствует о pH 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Далее определение проводят по п. 2.3.1.

По найденным значениям оптической плотности анализируемых растворов с учетом поправки контрольного опыта и соответствующих им значениям концентраций кремния строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.3. *Определение кремния (0,05—5,0 %).*

Навеску чугуна массой в соответствии с табл. 1а помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, приливают 50 см³ серной кислоты (1:20), накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при слабом кипячении. Затем приливают 10 см³ азотной кислоты (1:3,5) и кипятят 5 мин, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают аликвотные части раствора в две мерные колбы вместимостью 100 см³ в соответствии с табл. 1а, в одну из них приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, во вторую 5 см³ воды, перемешивают и выдерживают 5 мин при массовой доле кремния до 0,5 % и 3 мин при массовой доле кремния свыше 0,5 %. Затем в обе колбы приливают 5 см³ серной кислоты (1:1), 5 см³ смеси лимонной и аскорбиновой кислот и выдерживают 10 мин при массовой доле кремния до 0,5 % и 5 мин при массовой доле кремния свыше 0,5 %.

Таблица 1а

Массовая доля кремния, %	Масса навески чугуна, г	Масса навески карбонильного железа, г	Аликвотная часть анализируемого раствора, см³
От 0,05 до 0,5	0,2	0,2	10
Св. 0,5 » 5,0	0,1	0,1	5

Растворы в колбах доводят до метки и перемешивают.

Раствор второй колбы служит раствором сравнения.

Величину оптической плотности растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 830 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны (630 ± 20) нм (красный светофильтр) в кювете оптимального размера относительно раствора сравнения.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом поправки контрольного опыта находят массу кремния по градуировочному графику.

2.3.4. *Построение градуировочных графиков*

В семь мерных колб вместимостью 200 см³ помещают навески карбонильного железа в соответствии с табл. 1а, приливают 50 см³ серной кислоты (1:20), растворяют при слабом кипячении. Затем приливают 10 см³ азотной кислоты (1:3,5) и кипятят 5 мин. Растворы охлаждают.

В шесть мерных колб последовательно приливают стандартный раствор кремнекислого натрия 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ (при массовой доле кремния 0,05—0,5 %) и 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³ (при массовой доле кремния 0,5—5,0 %), что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г и 0,0000125; 0,000025; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,000125 г кремния в 100 см³ фотометрируемого раствора.

Седьмая колба служит для проведения контрольного опыта.

Растворы в мерных колбах вместимостью 200 см³ доливают водой до метки и перемешивают.

Из каждой колбы отбирают аликвотную часть раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ в соответствии с табл. 1а и далее определение проводят по п. 2.3.3.

По найденным значениям оптической плотности анализируемых растворов с учетом поправки контрольного опыта и соответствующим им значениям массы кремния строят градуировочный график.

2.3.3; 2.3.4. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где m — масса кремния, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески чугуна, соответствующая аликвотной части раствора, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кремния в процессе конденсационной полимеризации в виде кремниевой кислоты, ее дальнейшей дегидратации высушиванием и прокаливанием, и взвешивании полученной безводной полимерной двуокиси кремния.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Электропечь муфельная с температурой нагрева 1000—1100 °С.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:2.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Смесь кислот для растворения: 2 дм³ серной кислоты осторожно вливают тонкой струей при непрерывном перемешивании в 5,5 дм³ воды. После охлаждения раствора прибавляют 1,5 дм³ азотной кислоты и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1 и 1:20.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522, раствор с массовой концентрацией 0,05 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3. Проведение анализа

Навеску чугуна массой 2,0 г (при массовой доле кремния от 0,10 до 1,0 %), 1,0 г (при массовой доле кремния свыше 1,0 до 6,0 %) или 0,5 г (при массовой доле кремния свыше 6,0 до 20,0 %) помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, осторожно приливают 30—75 см³ смеси кислот и накрывают часовым стеклом.

После прекращения бурной реакции стакан ставят на горячую плиту и после растворения снимают часовое стекло, ополаскивают его водой и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 2—3 мин.

Снимают стакан с плиты, дают охладиться и осторожно по стенкам приливают 15 см³ соляной кислоты (1:1), слегка перемешивая содержимое стакана. Через 1—2 мин приливают 120 см³ горячей воды, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до 60—70 °С, время от времени перемешивая стеклянной палочкой до растворения солей.

Осадок отфильтровывают на беззольный фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы и промывают горячей соляной кислотой (1:20) до отрицательной реакции промывных вод на железо (по реакции с роданистым аммонием) и затем пять—шесть раз горячей водой.

Фильтрат вместе с промывными водами вновь выпаривают в том же стакане, в котором проводилось первое выпаривание, до выделения паров серной кислоты в течение 2—3 мин. После охлаждения приливают 15 см³ соляной кислоты (1:1), 120 см³ горячей воды и после нагревания до растворения солей отфильтровывают дополнительно выделившийся осадок кремниевой кислоты, промывая его так же, как было указано выше.

Объединенные осадки прокаливают при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы.

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем осадок осторожно смачивают 3—5 каплями воды, приливая ее по стенкам тигля, прибавляют 5—7 капель серной кислоты и 3—5 см³ фтористоводородной кислоты.

Содержимое тигля осторожно выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Тигель прокаливают в муфельной печи при 1000—1100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Для внесения поправки на содержание кремния в реактивах с каждой партией труб в тех же условиях проводят не менее двух контрольных опытов.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{[(m - m_1) - (m_2 - m_3)] \cdot 0{,}4675 \cdot 100}{m_4},$$

где m — масса тигля с осадком двуокиси кремния, г;

m_1 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с осадком, полученным в контрольном опыте, г;

m_3 — масса тигля с остатком, полученным в контрольном опыте, после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4675 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

m_4 — масса навески, г.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Нормы точности и нормативы контроля точности, %				
	Δ	d_4	d_2	d_5	δ
От 0,05 до 0,10 включ.	0,008	0,011	0,009	0,011	0,006
Св. 0,10 » 0,20 »	0,014	0,018	0,015	0,018	0,009
» 0,20 » 0,5 »	0,020	0,028	0,020	0,028	0,014
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 1,0 » 2,0 »	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03
» 2,0 » 5,0 »	0,07	0,09	0,07	0,09	0,05
» 5,0 » 10,0 »	0,09	0,11	0,09	0,11	0,06
» 10,0 » 20,0 »	0,16	0,20	0,17	0,20	0,10

3.4.1, 3.4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ю. С. Чернобривенко, Т. А. Бутенко, П. А. Пархоменко, А. С. Гржегоржевский, В. П. Корж, Ж. Б. Куликовская, Б. А. Сорочинский, Л. Н. Новак

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 08.07.83 № 680

3. ВЗАМЕН ГОСТ 2604.3—77

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83—79	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2
ГОСТ 3652—69	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2
ГОСТ 3765—78	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2
ГОСТ 4332—76	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2
ГОСТ 9428—73	2.2
ГОСТ 10484—78	3.2
ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 19522—74	3.2
ГОСТ 22180—76	2.2
ГОСТ 28473—90	1.1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

6. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в марте 1986 г., декабре 1988 г. (ИУС 6—86, 3—89)

gost.e-ecolog.ru