Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ

Метод определения кремния

Aluminium. Method for determination of silicon

ГОСТ 12697.6—77

Взамен ГОСТ 12702—67 в части разд. 2

МКС 77.120.10
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.09.77 № 2315 дата введения установлена

01.01.79

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

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения кремния в алюминии (при массовой доле кремния от 0,0005 до 1,0 %).

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения кремния с молибденовокислым аммонием с последующим восстановлением комплекса аскорбиновой кислотой.

Окрашенный раствор фотометрируют на спектрофотометре при $\lambda = 810$ нм или на фотоэлектроколориметре при $\lambda = 680$ нм.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 12697.1—77 и ГОСТ 25086—87.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-16, СФ-26 или аналогичного типа.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88 с погрешностью взвешивания 0,01 г.

Лабораторный автотрансформатор (ЛАТР).

Электропечь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагрева 1000 °С.

Алюминий марки А999 по ГОСТ 11069—2001.

Раствор алюминия с массовой долей 2 %; готовят следующим образом: алюминий в виде стержня очищают кипячением в соляной кислоте, разбавленной 1:2, и затем растворяют электрохимически в 2,5 моль/дм^3 азотной кислоте, как указано в п. 3.1. Количество 2,5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты берут из расчета 45 см^3 на 1 г алюминия. Растворяют около 10 г алюминия.

Полученный раствор кипятят, окисляют марганцовокислым калием, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в декабре 1980 г., ноябре 1985 г., мае 1988 г. (ИУС 3—81, 2—86, 8—88).

gost.e-ecolog.ru

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, растворы с массовой долей 5 % и массовой долей 10,6 %. Раствор с массовой долей 10,6 % готовят следующим образом: 53 г молибденовокислого аммония помещают в полиэтиленовый стакан, добавляют 250 см³ воды и 30 см³ 8 моль/дм³ раствора гидроксида натрия, перемешивают и, если нужно, слегка подогревают (40—50 °С), до полного растворения, охлаждают и разбавляют водой до объема приблизительно 350 см³. С помощью pH-метра проверяют pH раствора и, в случае необходимости, добавляют по каплям 8 моль/дм³ раствора гидроксида натрия до установления pH раствора 7±0,1. Раствор разбавляют до объема 400 см³, затем фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор сохраняют в полиэтиленовом сосуде.

Вода дважды перегнанная. Вторую дистилляцию производят в кварцевой посуде. Вода хранится в посуде из полиэтилена или кварца. Применяют при анализе алюминия высокой чистоты.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой долей 0,02 %.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 2 %.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, растворы 5 и 2,5 моль/дм³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, растворы 8,85, 4,2 и 0,07 моль/дм³.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, растворы с массовой долей 20 % и 0,5 моль/дм³. Растворы гидроксида натрия готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1 %.

Фенолфталеин, спиртовой раствор с массовой долей 1 %.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Раствор-фон; готовят следующим образом: в полиэтиленовой посуде растворяют в воде 25 г гидроксида натрия. Охлажденный раствор с помощью полиэтиленовой палочки выливают в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 84 см³ 4 моль/дм³ раствора серной кислоты и 100 см³ воды. Полученный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Кремния диоксид по ГОСТ 9428—73.

Растворы кремния стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2140 г тонкорастертого, предварительно прокаленного при температуре 1000 °С диоксида кремния сплавляют в платиновом тигле с 5 г углекислого натрия до получения прозрачного плава.

Плав растворяют в воде при нагревании в платиновой чашке.

Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора содержит 0,1 мг кремния (Si).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: пипеткой отбирают 25 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг кремния (Si).

Раствор В; готовят перед употреблением следующим образом: пипеткой отбирают 25 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,005 мг кремния (Si).

Щелочные растворы приготовляют и хранят в посуде, из которой кремний не выщелачивается (полиэтиленовая, серебряная и др. посуда).

Натрий сернистокислый пиро (метабисульфит).

1-амино-2-нафтол-4-сульфоновая кислота, раствор с массовой долей 0,16 %. 0,8 г сернистокислого натрия растворяют в 10 см³ воды, добавляют 0,16 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой кислоты и 50 см³ раствора, содержащего 10 г метабисульфита натрия. После перемешивания раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см³, промывают фильтр водой, затем раствор в колбе доливают до метки и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

Спирт н-бутиловый по ГОСТ 5208—81, перегнанный при температуре 117Н

Натрий сернокислый, безводный по ГОСТ 4166—76.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 6 %.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску алюминия массой 0,2 г помещают в никелевую, серебряную или платиновую чашку, приливают 5 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 20 % и 20 см³ воды.

Чашку накрывают крышкой и нагревают до растворения навески. Затем обмывают крышку и стенки чашки водой и выливают раствор в стакан вместимостью 150 см³, содержащий 2 моль/дм³ раствора серной кислоты в количестве, необходимом для перевода 0,2 г алюминия в сернокислый (5,6 см³), для создания кислотности 0,07 моль/дм³ в объеме 100 см³ (3,5 см³) и для нейтрализации гидроксида натрия. Расход кислоты на нейтрализацию гидроксида натрия устанавливают титрованием 5 см³ раствора гидроксида натрия 2 моль/дм³ раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого.

Раствор переносят в стакан с кислотой с помощью полиэтиленовой палочки, следя за тем, чтобы раствор не попадал на стенки стакана. Содержимое стакана нагревают до полного растворения гидроксида алюминия. Затем добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до получения слаборозовой окраски. Раствор нагревают до обесцвечивания, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой 5—25 см³ раствора в зависимости от предполагаемой массовой доли кремния в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют до 50 см³ 0,07 моль/дм³ раствором серной кислоты. Затем приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 5 %, перемешивают и оставляют стоять в течение 10 мин. После этого прибавляют 25 см³ 4 моль/дм³ раствора серной кислоты, обмывая при этом горло колбы, перемешивают раствор и через 3 мин добавляют 5 см³ аскорбиновой кислоты. Разбавляют раствор до метки водой и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 810 нм. Раствором сравнения служит вода.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в стакан вместимостью 100 см³ помещают 2 моль/дм³ раствора серной кислоты в количестве на 5,6 см³ меньше, чем для испытуемого раствора и осторожно вливают 5 см³ раствора гидроксида натрия. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой. Отбирают аликвотную часть раствора, соответствующую аликвотной части испытуемого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, и анализ проводят, как указано выше.

Массу кремния определяют по градуировочному графику 1, учитывая поправку контрольного опыта.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3.2. Для определения кремния в алюминии высокой чистоты применяют метод электрохимического растворения или метод экстракции.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.1. *Метод с применением электрохимического растворения.*

Пробу алюминия, изготовленную в виде двух стержней, очищают кипячением в соляной кислоте, разбавленной 1:1, в течение 10 мин. Затем промывают стержни водой, высушивают при температуре 105—110 °С и после охлаждения взвешивают.

В кварцевый стакан вместимостью 100—200 см³ наливают 45 см³ 2,5 моль/дм³ раствора азотной кислоты. Стержни закрепляют в держатели из алюминия высокой чистоты или титана, которые присоединяют к клеммам ЛАТРа, затем стержни погружают в стакан с кислотой, включают ЛАТР в сеть и растворяют навеску в интервале напряжения 10—20 В в течение 15 мин. В течение этого времени растворяется около 1 г алюминия. Допускается разложение пробы с помощью селенового выпрямителя, применяя электроды Фишера.

Затем отключают ЛАТР, отсоединяют стержни, промывают их водой, высушивают и взвешивают. По разности масс определяют массу растворившегося алюминия. Необходимо, чтобы масса растворенного алюминия была не менее 1 г, в противном случае продолжают растворение. Раствор кипятят для удаления оксидов азота в течение 15 мин, прибавляют раствор марганцовокислого калия до получения розовой окраски и нагревают до обесцвечивания. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, соответствующую приблизительно 0,5 г алюминия, в мерную колбу вместимостью 100 см³. Прибавляют недостающее количество раствора 5 моль/дм³

азотной кислоты для полного связывания алюминия в азотнокислый и для создания кислотности, равной 0,14 моль/дм^3 в объеме 50 см^3. Для определения недостающего количества азотной кислоты поступают следующим образом: отбирают пипеткой 5 см^3 раствора в коническую колбу, разбавляют водой, нагревают до кипения и титруют 0,5 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия до слабо-розовой окраски фенолфталеина. Рассчитывают общее содержание кислоты для аликвотной части раствора, который берется на определение. Полученное титрованием общее содержание кислоты должно быть меньше, чем требуемое для образования азотнокислого алюминия. (Для превращения 1 г алюминия в азотнокислый необходимо 22,2 см^3 5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты).

Рассчитывают недостающее количество 5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты для связывания алюминия в азотнокислый и для создания кислотности 0,14 моль/дм^3 в объеме 50 см^3 (для повышения кислотности раствора на 0,01 моль/дм^3 в объеме 50 см^3 требуется 0,1 см^3 5 моль/дм^3 раствора кислоты).

После добавления необходимого количества азотной кислоты (объем раствора должен быть приблизительно 50 см^3) приливают 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 5 %, перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем прибавляют 30 см^3 4 моль/дм^3 раствора серной кислоты, обмывая стенки горла колбы, перемешивают и через 3 мин добавляют при перемешивании 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты. Разбавляют раствор до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 3.1.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 48 см^3 воды, 1,4 см^3 5 моль/дм^3 раствора азотной кислоты, 5 см^3 молибденовокислого аммония с массовой долей 5 % и анализ проводят, как указано в п. 3.1.

Массу кремния находят по градуировочному графику 2, учитывая поправку контрольного опыта.

3.2.2. *Метод экстракции*

0,5 г пробы помещают в платиновую, никелевую, серебряную или тефлоновую чашку с крышкой, добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия и нагревают до растворения пробы. После растворения крышку обмывают водой, раствор немного охлаждают, добавляют 1 см^3 раствора пероксида водорода и осторожно упаривают до сиропообразного состояния. После охлаждения добавляют 30—40 см^3 воды и вновь нагревают, не доводя до кипения, до полного растворения солей. Раствор охлаждают и переносят в стакан вместимостью 250 см^3, содержащий 20 см^3 4 моль/дм^3 серной кислоты; чашку промывают несколько раз горячей водой. Раствор нагревают до растворения солей, разбавляют водой до 80 см^3 и охлаждают.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 250 см^3 с меткой на уровне 100 см^3 и разбавляют водой до объема 100 см^3, добавляют 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 10,6 %, перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 20 см^3 8,85 моль/дм^3 раствора серной кислоты, перемешивают и сразу добавляют 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты или 5 см^3 раствора аминонафтолсульфоновой кислоты, затем снова перемешивают и оставляют на 30 мин.

По истечении 30 мин к раствору добавляют 25 см^3 бутилового спирта, встряхивают в течение 1 мин, после расслоения органическую фазу помещают в сухую колбу, содержащую 20 г сульфата натрия, время от времени встряхивая колбу. Через 20 мин измеряют оптическую плотность органической фазы на спектрофотометре или на фотоэлектроколориметре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 810 мм.

Раствором сравнения служит бутиловый спирт.

Одновременно с проведением анализа и в тех же условиях готовят раствор контрольного опыта, но вместо 20 см^3 используют 13 см^3 4 моль/дм^3 раствора серной кислоты.

Массу кремния находят по градуировочному графику 3, учитывая поправку контрольного опыта.

3.2.1, 3.2.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).**

3.3. Построение градуировочных графиков

3.3.1. *График 1*

В мерные колбы вместимостью по 100 см^3 отбирают по 10 см^3 раствора-фона и приливают из микробюретки 0; 1; 2; 4; 6; 8; 12 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080; 0,12 мг кремния.

Разбавляют раствор до 50 см^3 0,07 моль/дм^3 раствором серной кислоты, приливают 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 5 % и далее поступают, как указано в п. 3.1. Раствором сравнения служит раствор, в который кремний не добавлялся.

По полученным значениям оптических плотностей и известным массам кремния строят градуировочный график 1.

3.3.2. *График 2*

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают по 25 см³ раствора алюминия (приблизительно 0,5 г алюминия) и приливают из микробюретки 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050 мг кремния.

Приливают недостающее количество 5 моль/дм³ раствора азотной кислоты, которое рассчитывается, как указано в п. 3.2.

Раствор разбавляют водой до 50 см³, приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония с массовой долей 5 % и анализ проводят как указано в п. 3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который кремний не добавлялся. По полученным значениям оптических плотностей и известным массам кремния строят градуировочный график 2.

3.3.3. *График 3*

Для построения градуировочного графика в семь делительных воронок вместимостью по 250 см³ с меткой на уровне 100 см³ добавляют по 25 см³ раствора алюминия. Далее поочередно добавляют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,002; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 и 0,025 мг кремния. В седьмую колбу раствор В не добавляют. Растворы разбавляют водой до объема 100 см³ и далее продолжают анализ, как указано в п. 3.2.2.

Раствором сравнения служит раствор, в который кремний не добавлялся.

По полученным значениям оптической плотности и известным массам кремния строят градуировочный график.

3.3.1—3.3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m_1 \cdot 1000},$$

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

V — общий объем раствора, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m_1 — масса навески алюминия, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля кремния, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,005 до 0,003 включ.	45	60
Св. 0,003 » 0,01 »	30	45
» 0,01 » 0,05 »	25	40
» 0,05 » 0,3 »	10	15
» 0,3 » 1,0 »	7	10

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

gost.e-ecolog.ru