Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ

Методы определения железа

Aluminium. Methods for determination of iron

ГОСТ 12697.7—77

Взамен ГОСТ 12703—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 методы определения железа в алюминии: фотометрический (при массовой доле железа от 0,0004 до 1,0 %); атомно-абсорбционный (при массовой доле железа от 0,005 до 1,0 %).

(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

(Измененная редакция, Изм. № 2, 4).

А. Фотометрический метод определения железа

Сущность метода состоит в растворении пробы электрохимическим путем или в соляной кислоте, восстановлении трехвалентного железа до двухвалентного гидроксиламином, образовании оранжевого комплекса двухвалентного железа с 1,10-фенантролином и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 510 нм.

(Измененная редакция, Изм. № 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.

Лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), типа ЛАТР-1М или селеновый выпрямитель, применяя электроды Фишера.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:4, 1:2.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, 4 моль/дм^3 раствор.

Индикаторная бумага конго.

Аммиак по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:4.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в декабре 1980 г., ноябре 1985 г., мае 1987 г., мае 1988 г. (ИУС 3—81, 2—86, 8—87, 8—88).

gost.e-ecolog.ru

При анализе алюминия высокой чистоты гидроксиламин перекристаллизовывают, для этого к насыщенному при нагревании раствору гидроксиламина прибавляют двойное по объему количество этилового спирта. Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают и сушат на воздухе между беззольными фильтрами.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78 и 2 моль/дм³ раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Ортофенантролин, раствор с массовой долей 0,25 % готовят растворением 0,25 г реактива при слабом нагревании в 100 см³ воды.

Железо металлическое, полученное карбонильным способом.

Стандартные растворы железа.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2 г железа растворяют в 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают или 0,2860 г предварительно прокаленного при температуре 500—600 °С оксида железа растворяют при нагревании в 50 см³ раствора соляной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,2 мг железа (Fe).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: пипеткой отбирают 25 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,05 мг железа (Fe).

Раствор В; готовят перед употреблением следующим образом: пипеткой отбирают 25 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,005 мг железа (Fe).

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Ацетатный буферный раствор готовят следующим образом: 272 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 см³ воды, добавляют 240 см³ уксусной кислоты и водой доливают до объема 1000 см³.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор с массовой долей 0,2 %.

Ртуть металлическая по ГОСТ 4658—73.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Железа оксид.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. При массовой доле кремния до 0,5 % навеску алюминия массой 0,5—1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 1 см³ раствора пероксида водорода и накрывают стакан часовым стеклом.

После окончания бурной реакции нагревают до растворения навески, затем обмывают стекло и стенки стакана водой. После охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Если раствор мутный, его фильтруют через сухой беззольный фильтр «синяя лента». Отбрасывают первые порции фильтрата, собирая раствор в сухую колбу.

Отбирают пипеткой 5—50 см³ раствора в зависимости от предполагаемой массовой доли железа в мерную колбу вместимостью 100 см³.

Разбавляют раствор водой до 50 см³, добавляют 3 см³ раствора гидроксиламина, и контролируют pH раствора с помощью индикаторной бумаги, если необходимо, то устанавливают pH раствора между 3,0—3,5, используя раствор аммиака, разбавленного 1:5, или раствор соляной кислоты, разбавленной 1:4, затем добавляют 10 см³ буферного раствора, 5 см³ раствора ортофенантролина, доливают до метки водой и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 510 нм.

Раствором сравнения служит вода.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 1 см³ пероксида водорода выпаривают до объема 3—5 см³, разбавляют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвот-

ную часть раствора, соответствующую аликвотной части испытуемого раствора, в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят анализ, как указано выше.

Массу железа определяют по значению оптической плотности анализируемого раствора по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).

3.2. При растворении алюминия высокой чистоты в соляной кислоте применяют метод электрохимического растворения или метод растворения пробы алюминия в присутствии катализатора.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.1. 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 100 °С и после охлаждения взвешивают.

В кварцевый стакан вместимостью 150 см³ наливают 30 см³ 4 моль/дм³ раствора соляной кислоты особой чистоты.

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 пробу в интервале напряжения 10—20 В в течение 15 мин. Допускается разложение пробы проводить с помощью селенового выпрямителя, применяя электроды Фишера.

В течение этого времени растворяется около 1 г алюминия. Затем отключают ЛАТР, отсоединяют стержни, промывают их водой, высушивают при температуре 100 °С и взвешивают.

По разности масс определяют количество растворившегося алюминия. Раствор выпаривают до образования влажных солей.

Остаток растворяют в 10 см³ воды при нагревании до получения прозрачного раствора. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Затем добавляют 2 см³ раствора гидроксиламина, 3 см³ раствора уксуснокислого натрия и 3 см³ раствора ортофенантролина, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Измерение оптической плотности раствора производят, как указано в п. 3.1.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в кварцевый стакан вместимостью 150 см³ помещают 30 см³ 4 моль/дм³ раствора соляной кислоты, выпаривают до объема 0,5 см³, разбавляют небольшим количеством воды и переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Затем анализ проводят, как указано выше.

Массу железа определяют по значению оптической плотности анализируемого раствора по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).

3.2.2. Растворение пробы алюминия в присутствии катализатора проводится следующим образом: 1 г пробы в виде стружки, предварительно очищенной погружением в раствор соляной кислоты 1:4, растворяют в стакане вместимостью 250 см³, накрытом часовым стеклом, в 15 см³ раствора соляной кислоты 1:1 с добавлением 1 см³ раствора хлористого никеля или одной капли ртути. После растворения пробы раствор выпаривают до объема 7—8 см³, разбавляют водой до объема 50—60 см³, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и проводят анализ, как указано в п. 3.1.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

3.3. Построение градуировочных графиков

3.3.1. *График 1*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают из микробюретки 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5 см³ раствора Б, что соответствует 0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30 мг железа. Добавляют в каждую колбу по 2 см³ 4 моль/дм³ раствора соляной кислоты и разбавляют водой до 50 см³. Добавляют 3 см³ раствора гидроксиламина и контролируют pH раствора с помощью индикаторной бумаги, если необходимо, устанавливают pH раствора между 3,0—3,5, используя раствор аммиака, разбавленного 1:5, затем добавляют 10 см³ буферного раствора, 5 см³ раствора ортофенантролина и далее анализ проводят, как указано в п. 3.1. Раствором сравнения служит раствор, в который железо не добавлялось. По полученным значениям оптических плотностей и известным массам железа строят градуировочный график 1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. *График 2*

В мерные колбы вместимостью 25 см³ приливают из микробюретки 0; 0,5; 1; 2; 3; 4 см³ раствора В, что соответствует 0; 0,0025; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 мг железа.

В каждую колбу добавляют по 0,3 см³ 4 моль/дм³ раствора соляной кислоты и разбавляют водой до 10 см³. Добавляют 2 см³ раствора гидроксиламина, 3 см³ уксуснокислого натрия, 3 см³ раствора ортофенантролина, разбавляют до метки водой, перемешивают и далее анализ проводят, как указано в п. 3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который железо не добавлялось.

По полученным значениям оптических плотностей и известным массам железа строят градуировочный график 2.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

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

V — общий объем раствора, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m_1 — масса навески алюминия, г.

4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать величин, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля железа, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,0004 до 0,001 включ.	45	60
Св. 0,001 » 0,0025 »	30	45
» 0,0025 » 0,005 »	20	30
» 0,005 » 0,01 »	15	25
» 0,01 » 0,05 »	10	15
» 0,05 » 0,1 »	7	10
» 0,1 » 1,0 »	5	10

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).

Б. Атомно-абсорбционный метод

Сущность метода состоит в растворении пробы в соляной кислоте в присутствии пероксида водорода и последующем измерении атомной абсорбции железа при длине волны 248,3 нм в пламени ацетилен — воздух.

5. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями и источником излучения для железа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 1:1.

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор 2 г/дм³.

Алюминий с содержанием железа не более 0,001 % в виде стружки. При необходимости стружку перед употреблением промывают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 2—3 мин и охлаждают в эксикаторе.

Раствор алюминия 20 г/дм³: 10 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см³, добавляют 300 см³ раствора соляной кислоты и растворяют при нагревании, добавляя 1 см³ раствора хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо металлическое в виде проволоки.

Стандартные растворы железа

Раствор А: 0,1000 г железа помещают в высокий стакан вместимостью 400 см³, приливают 25 см³ воды и 50 см³ раствора соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании, добавляя по каплям 0,5 см³ раствора пероксида водорода. После растворения раствор кипятят до полного удаления избытка пероксида водорода, раствор охлаждают, обмывают часовое стекло в стакан, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,1 мг железа.

Раствор Б: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг железа.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Навеску пробы массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают по частям 30 см³ раствора соляной кислоты. При необходимости для ускорения растворения добавляют 0,5 см³ раствора хлористого никеля. Стакан накрывают часовым стеклом. После прекращения бурной реакции раствор осторожно нагревают и добавляют несколько капель раствора пероксида водорода. После растворения избыток пероксида водорода удаляют кипячением, часовое стекло и стенки стакана ополаскивают водой.

Если раствор не прозрачен, то его фильтруют через плотный фильтр в стакан вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре 6—8 раз промывают горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан.

Полученный раствор при необходимости упаривают, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от ожидаемого содержания железа отбирают аликвотную часть раствора согласно табл. 2, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля железа, %	Объем аликвотной части раствора пробы, см³	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,005 до 0,05	Весь раствор	1,0
Св. 0,05 » 0,50	10	0,1
» 0,50 » 1,00	5	0,05

Измеряют атомную абсорбцию железа в растворе пробы, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 248,3 нм в пламени ацетилен—воздух.

Концентрацию железа в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

6.2. Раствор контрольного опыта приготовляют по п. 6.1, используя вместо навески пробы навеску алюминия с массовой долей железа не более 0,001 %.

6.3. Построение градуировочного графика.

6.3.1. При массовой доле железа от 0,005 до 0,05 %.

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеряют по 50 см³ раствора алюминия и в шесть из них приливают 5,0 см³ стандартного раствора Б и 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 и 0,50 мг железа.

6.3.2. При массовой доле железа свыше 0,05 до 0,5 %.

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеряют по 5 см³ раствора алюминия, по 10 см³ раствора соляной кислоты, затем в шесть из них приливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мг железа.

6.3.3. При массовой доле железа свыше 0,5 %.

В четыре мерные колбы вместимостью по 100 см³ наливают по 2,5 см³ раствора алюминия по 10 см³ раствора соляной кислоты, затем в три из них приливают 2,0; 4,0; 6,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6 мг железа.

Затем растворы в колбах доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию железа согласно п. 6.1.

Из полученных значений атомных абсорбций растворов, содержащих стандартный раствор, вычитают значение атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартного раствора, и по полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им содержаниям железа строят градуировочный график.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Массовую долю железа (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V}{V_1 \cdot m \cdot 1000} \cdot 100,$$

где

m_1 — масса железа в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг;

m_2 — масса железа в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем раствора пробы, см³;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески пробы или масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

7.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Метод Б. **(Введен дополнительно, Изм. № 3).**

gost.e-ecolog.ru