УДК 669.715'782 : 546.41.06 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СИЛУМИН В ЧУШКАХ

Методы определения кальция

ГОСТ 1762.3-71

Aluminium-silicon alloy ingots.
Methods for determination of calcium

ОКСТУ 1709

Срок действия с 01.01.73
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический, объемный комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения кальция (при массовой доле кальция 0,03 до 0,30%).

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа—по ГОСТ 1762.0—71.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении кальция в виде оксалата после предварительного отделения мешающих элементов и превращения оксалата кальция в сульфат кальция.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:2, раствор с объемной долей 1%.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, растворы с массовой долей 30 и 1%.

Натрия фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 4172—76, раствор с массовой долей 10%.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 3%.

433-95
34

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Метиловый красный, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, насыщенный раствор и раствор с массовой долей 0,1%.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1.

Бром по ГОСТ 4109—79, насыщенный раствор (бромная вода).

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, 0,05 н. раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Гексаметилентетраамин (уротропин) технический по ГОСТ 1381—73, растворы с массовой долей 0,5 и 25%.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску силумина массой 3—5 г (в зависимости от содержания кальция) помещают в стакан вместимостью 500 см³, накрывают стакан часовым стеклом и приливают небольшими порциями 75—100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После окончания бурной реакции раствор с осадком нагревают до полного разложения пробы. Затем обмывают стекло и стенки стакана горячей водой и фильтруют раствор через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают горячим раствором с массовой долей соляной кислоты 7%. Одновременно проводят 2—3 контрольных опыта. В раствор контрольного опыта прибавляют 4 см³ раствора хлорного железа, являющегося коллектором.

К фильтрату добавляют пять капель пероксида водорода, нагревают до кипения и при перемешивании приливают раствор с массовой долей гидроокиси натрия 30% до полного растворения выпадающего осадка гидроокиси алюминия и 5—10 см³ в избыток. К горячему раствору прибавляют 20 см³ раствора с массовой долей фосфата натрия 10% и продолжают нагревать еще в течение 5 мин при частом перемешивании. После этого раствор оставляют в теплом месте до коагуляции осадка (раствор с осадком может быть оставлен на ночь).

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» и промывают его раствором с массовой долей гидроокиси натрия, 1%, затем осадок смывают горячей водой с фильтра обратно в стакан, в котором проводилось осаждение. Оставшийся на фильтре осадок растворяют 20—25 см³ горячей соляной кислотой, разбавленной 1:2. Если присутствует марганец, то прибавляют несколько капель пероксида водорода. Фильтр промывают 4—5 раз горячей водой. Полученный раствор можно использовать для определения кальция гравиметрическим методом или объемным комплексонометрическим методом.

К раствору прибавляют 10 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения гидроксидов. Осадок растворяют соляной кислотой, разбавленной 1:1, приливаемой по каплям. Для выделения диоксида марганца приливают 50 см³ бромной воды. К раствору прибавляют 0,5 г хлористого аммония, 25 см³ раствора уротропина, с массовой долей 25% и нагревают в течение 20 мин для коагуляции осадка. Осадок фильтруют через фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 500 см³. Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором уротропина с массовой долей 0,5%, смывая этим раствором стенки стакана.

Фильтрат выпаривают приблизительно до объема 10 см³, приливают после охлаждения 20 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают содержимое стакана вначале осторожно до удаления бурно выделяющихся окислов азота, а затем досуха. Оставшиеся соли растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, и обмывают стекло и стенки стакана горячей водой до получения прозрачного раствора. Нейтрализуют горячий раствор аммиаком до изменения окраски индикатора метилового красного и прибавляют одну каплю в избыток. Если есть осадок, его отфильтровывают через фильтр «белая лента». Фильтрат собирают в стакан вместимостью 150 см³. Стакан и фильтр промывают горячей водой.

К раствору объемом 75—80 см³ прибавляют несколько капель соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения и приливают 10 см³ горячего насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Затем при перемешивании прибавляют по каплям раствор аммиака до щелочной реакции и кипятят раствор до выпадения осадка, после чего отстаивают в теплом месте. Если необходимо, то прибавляют 1—2 капли аммиака и оставляют на 10—12 ч.

Осадок оксалата кальция отфильтровывают через фильтр «синяя лента», тщательно обмывают стакан и промывают осадок на фильтре холодным раствором с массовой долей щавелевокислого аммония 1%.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают до полного выгорания угля фильтра. Осадок в тигле смачивают тремя каплями воды, прибавляют 3—4 капли азотной кислоты, затем 4—5 капель серной кислоты, разбавленной 1:1, и осторожно выпаривают досуха. Остаток в тигле прокаливают до постоянной массы при температуре 800°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают в виде сернокислого кальция.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 0{,}2944 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка сульфата кальция, г;

m — масса навески силумина, г;

0,2944 — коэффициент пересчета сульфата кальция на кальций.

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

Массовая доля кальция, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,03 доо 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,30 »	0,02	0,03

4.1, 4.2. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Сущность метода состоит в комплексонометрическом определении кальция с кислотным хром темно-синим в качестве индикатора после предварительного отделения мешающих элементов.

5. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 30%.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор с массовой долей 5%.

Бумага конго красный.

Кислотный хром темно-синий.

Соль динатриевая этилен диамин *N, N, N', N'*-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм^3 (0,025 М) готовят следующим образом: 9,30 г трилона Б растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, затем разбавляют водой до метки и перемешивают.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Стандартный раствор кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М); 2,5022 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 100°С до постоянной массы, растворяют в 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После этого раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения поправочного коэффициента раствора трилона Б 20 см³ стандартного раствора кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 100 см³, приливают 3—4 капли раствора индигокармина и раствор гидроокиси калия до изменения окраски индигокармина из синей в желтую. Затем приливают 4—5 см³ гидроокиси калия, 0,1 г кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой в сине-фиолетовую.

Поправочный коэффициент (K) раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V},$$

где V_1 — объем стандартного раствора кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), см³;

V — объем раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), см³.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор с массовой долей 20%.

Индигокармин, раствор с массовой долей 0,25% в спирте, разбавленном 1:1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300- -87.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Для определения кальция используют раствор, полученный по разд. 3. Раствор упаривают, если необходимо, до объема 100—150 см³, прибавляют 0,5 г хлористого аммония, охлаждают, нейтрализуют в присутствии бумаги конго красный раствором гидроокиси натрия и соляной кислотой, разбавленной 1 : 1, до сиреневой окраски бумаги конго. Затем раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, разбавляют до метки водой и перемешивают.

После коагуляции осадка раствор фильтруют через 2—3 сухих фильтра «синяя лента» в сухую колбу вместимостью 250 см³. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают пипеткой 200 см³ раствора в стакан вместимостью 400 см³, упаривают до объема примерно 100 см³, охлаждают, переводят в колбу вместимостью 250 см³ и сразу проводят титрование кальция трилоном Б, как

описано ниже (через некоторое время растворы могут помутнеть из-за разложения избытка диэтилдитиокарбамата натрия. В случае помутнения растворы необходимо фильтровать).

При титровании к раствору добавляют 3—4 капли раствора индигокармина и раствор гидроокиси калия до изменения окраски из синей в желтую, после чего добавляют еще 4—5 см³ в избыток (pH раствора = 12,5—13,5). К полученному раствору добавляют 0,1 г индикатора кислотного хром темно-синего, затем титруют при постоянном перемешивании раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в сине-фиолетовую.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Массовую долю кальция (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), израсходованный на титрование, см³;

T — титр раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), вычисленный по кальцию, г/см³;

K — поправочный коэффициент раствора трилона Б;

m — масса навески силумина, г.

7.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Сущность метода состоит в измерении атомной абсорбции кальция при распылении растворов проб в пламя ацетилен—закись азота при длине волны 422,7 нм.

8. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрометр атомно-абсорбционный модели Перкин-Эльмер, «Сатурн» или аналогичный.

Лампа с полым катодом, предназначенная для определения кальция.

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

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

Закись азота.

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

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 3%.

Алюминий марки А999 по ГОСТ 11069—74.

Раствор алюминия А: 10,0 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см³, добавляют 250 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при нагревании с добавлением 1 см³ хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,02 г алюминия.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Раствор кремния Б: 2,14 г тонко растертой в агатовой или из оргстекла ступке и предварительно прокаленной в течение 1 ч при температуре 1000°С двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 15 г безводного углекислого натрия при температуре 900°С в течение 15 мин до получения прозрачного плава. Плав растворяют в воде при нагревании в платиновой, серебряной или никелевой чашке. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

1 см³ раствора Б содержит 0,001 г кремния.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Раствор оксида натрия В: 190 г высушенного при температуре 105°С в течение 30 мин хлористого натрия растворяют в воде. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,1 г оксида натрия.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Стандартные растворы кальция.

Раствор Д: 2,5000 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°С до постоянной массы, растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После этого раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Д содержит 0,001 г кальция.

Раствор Е: отбирают пипеткой 10 см³ раствора Д в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

1 см³ раствора Е содержит 0,05 мг кальция.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 30%.

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

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

9. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

9.1. Навеску пробы силумина массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и приливают 20 см³ раствора гидроокиси натрия. По окончании бурной реакции раствор нагревают на песчаной бане до полного растворения сплава, добавляют 100 см³ воды и осторожно приливают 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор нагревают до просветления, прибавляют 1 см³ пероксида водорода и кипятят 3—5 мин для разрушения ее избытка.

Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Для определения кальция раствор пробы распыляют в пламя закись азота-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 422,7 нм

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт с добавлением 20 см³ раствора алюминия А.

Массовую долю кальция определяют по градуировочному графику с учетом контрольного опыта.

9.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью 250 см³ приливают последовательно по 12,5 см³ раствора А, по 7 см³ раствора В и соответственно 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 см³ раствора Е, что соответствует 0; 0,025, 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 и 0,20% массовой доле кальция.

К растворам добавляют по 100 см³ воды и медленно при тщательном перемешивании по 25 см³ раствора Б. Затем прибавляют 3—4 капли индикатора метилового оранжевого и по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до изменения окраски индикатора в красный цвет.

Затем растворы в колбах доводят до метки водой и перемешивают.

Приготовленные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрометре одновременно с растворами проб, как в п. 9.1.

По полученным значениям атомной абсорбции растворов и известным массовым долям кальция строят градуировочный график.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

10.1. Массовую долю кальция в процентах находят по градуировочному графику.

10.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Разд. 5—10. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

РАЗРАБОТЧИКИ СТАНДАРТА

А. А. Костюков, Г. А. Романов, Н. М. Герцева, А. П. Нечитайлов, В. А. Лавров

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 08.10.77 № 141**

3. **Периодичность проверки — 5 лет**

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 1762—51 (в части разд IV)**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83—79	Разд. 8
ГОСТ 1381—73	Разд. 2
ГОСТ 1762.0—71	1.1
ГОСТ 3118—77	Разд. 2, 5, 8
ГОСТ 3760—79	Разд. 2
ГОСТ 3773—72	Разд. 2, 5
ГОСТ 4038—79	Разд. 8
ГОСТ 4109—79	Разд. 2
ГОСТ 4147—74	Разд. 2
ГОСТ 4172—76	Разд. 2
ГОСТ 4204—77	Разд. 2
ГОСТ 4233—77	Разд. 8
ГОСТ 4328—77	Разд. 2, 5, 8
ГОСТ 4461—77	Разд. 2
ГОСТ 4530—76	Разд. 5, 8
ГОСТ 5457—75	Разд. 8
ГОСТ 5712—78	Разд. 2
ГОСТ 8864—71	Разд. 5
ГОСТ 9428—73	Разд. 8
ГОСТ 10652—73	Разд. 5
ГОСТ 10929—76	Разд. 2, 8
ГОСТ 11069—74	Разд. 8
ГОСТ 18300—87	Разд. 2, 5
ГОСТ 24363—80	Разд. 5

6. **Срок действия продлен до 01.07.95 Постановлением Госстандар[illegible] № 742**

gost.e-ecolog.ru

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (май 1989 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в августе 1984 г., марте 1989 г. (ИУС 12—84, 6—89)**