МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Методы определения хрома

Издание официальное

БЗ 7—2001

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 008 «Ферросплавы»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 15 апреля 1994 г. (отчет Технического секретариата № 2)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 26 июня 2001 г. № 247-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13230.6—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2002 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13230.6—81

© ИПК Издательство стандартов, 2001

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Атомно-абсорбционный метод 1
5 Фотометрический метод 3
6 Потенциометрический метод 5

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Методы определения хрома

Ferrosilicon. Methods for determination of cromium

Дата введения 2002—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы определения хрома в ферросилиции: атомно-абсорбционный (при массовой доле хрома от 0,05 % до 1,2 %), фотометрический (при массовой доле хрома от 0,05 % до 0,03 %) и потенциометрический (при массовой доле хрома от 0,3 % до 1,2 %).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 435—77 Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208—72 Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4220—75 Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 24991—81 Феррохром, ферросиликохром, ферросилиций, ферросиликомарганец, ферромарганец. Методы отбора и подготовки проб для химического и физико-химического анализов

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

3.2 Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде порошка максимальным размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 24991.

4 Атомно-абсорбционный метод

4.1 Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции хрома в пламени закись азота-ацетилен при длине волны 357,9 нм. Атомизацию проводят из сернокислых растворов.

Издание официальное

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы 1:1, 1:2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Железо металлическое.

Раствор железа 20 г/дм³: 20 г железа растворяют при нагревании в 40 см³ соляной кислоты, приливают 5 см³ азотной кислоты, раствор кипятят до удаления оксидов азота. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Хром металлический.

Стандартные растворы хрома.

Раствор А: 1,0000 г хрома растворяют в 50 см³ раствора серной кислоты (1:2), окисляют азотной кислотой, выпаривают раствор до начала выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в воде при нагревании, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе А равна 0,001 г/см³.

Раствор Б: 10,0 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе Б равна 0,0001 г/см³.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы, отобранную согласно таблице 1, помещают во фторопластовый стакан или чашку из стеклоуглерода или платины, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, затем осторожно по каплям добавляют азотную кислоту до прекращения бурной реакции и 5 см³ в избыток, 8 см³ раствора серной кислоты (1:1), раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты и охлаждают. Соли растворяют в 20 см³ воды при нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Таблица 1

Массовая доля хрома, %	Масса навески пробы, г	Атомизируемая масса хрома, мг	Объем стандартного раствора Б, см³
От 0,05 до 0,2 включ.	0,5	0,25—1	2,5—10,0
Св. 0,2 » 0,5 »	0,2	0,4 —1	4,0—10,0
» 0,5 » 1,2 »	0,1	0,5 —1,2	5,0—12,0

Атомную абсорбцию хрома измеряют параллельно в растворе контрольного опыта, растворе пробы, растворах для построения градуировочного графика, растворе стандартного образца при длине волны 357,9 нм в пламени закись азота-ацетилен.

4.3.2 После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения абсорбции раствора пробы находят массовую долю хрома в пробе методом сравнения со стандартным образцом с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего стандарта, или методом градуировочного графика, или методом добавок.

При применении метода сравнения навеску стандартного образца проводят через все стадии анализа, как указано в 4.3.1.

При применении метода градуировочного графика в ряд стаканов помещают раствор железа в количестве, соответствующем его содержанию в пробе, стандартный раствор хрома согласно таблице 1. В один стакан стандартный раствор хрома не помещают. Во все стаканы помещают по 8 см³ раствора серной кислоты (1:1) и далее поступают, как указано в 4.3.1.

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 массам хрома.

При применении метода добавок к навеске пробы добавляют такое количество стандартного раствора хрома, чтобы значение атомной абсорбции раствора пробы с добавлением стандартного раствора составляло не более двухкратного значения атомной абсорбции раствора пробы и находилось в линейном диапазоне градуировочного графика. Далее анализ проводят по 4.3.1.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю хрома X, %, определяемую методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X = \frac{\hat{A}\ (D - D_1)}{D_2 - D_1}, \qquad (1)$$

где $\hat{A}$ — аттестованное значение массовой доли хрома в стандартном образце, %;

D — значение атомной абсорбции раствора пробы;

D_1 — значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта;

D_2 — значение атомной абсорбции раствора стандартного образца.

4.4.2 Массовую долю хрома X_1, %, определяемую методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \qquad (2)$$

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

m — масса навески пробы, г.

4.4.3 Массовую долю хрома X_2, %, определяемую методом добавок, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m_2\ (D - D_1)}{(D_3 - D)\ m} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m_2 — масса хрома стандартного раствора, добавленная к пробе, г;

D — значение атомной абсорбции раствора пробы без добавления стандартного раствора хрома;

D_1 — значение атомной абсорбции раствора контрольного опыта;

D_3 — значение атомной абсорбции раствора пробы с добавлением стандартного раствора хрома;

m — масса навески пробы, г.

4.4.4 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли хрома приведены в таблице 2.

Таблица 2

В процентах

Массовая доля хрома	Погрешность результатов анализа Δ	Допускаемое расхождение			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях, d_k	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения δ
От 0,05 до 0,1 включ.	0,014	0,017	0,014	0,018	0,009
Св. 0,1 » 0,2 »	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,06	0,05	0,06	0,03
» 1,0 » 1,2 »	0,06	0,08	0,06	0,08	0,04

5 Фотометрический метод

5.1 Сущность метода

Метод основан на измерении оптической плотности красно-фиолетового комплексного соединения, полученного в результате реакции окисления дифенилкарбазида ионами шестивалентного хрома.

Железо, марганец и другие элементы, мешающие определению, отделяют осаждением углекислым натрием.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и растворы 1:1 и 1:5.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Натрий углекислый по ГОСТ 83, раствор 200 г/дм^3.

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

Дифенилкарбазид по НД, свежеприготовленный раствор 1 г/дм^3: 0,1 г реактива растворяют без нагревания в 10 см^3 уксусной кислоты, приливают 90 см^3 воды и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220.

Стандартный раствор хрома: 0,2829 г перекристаллизованного и просушенного до постоянной массы при температуре 180 °С двухромовокислого калия растворяют в 200 см^3 воды в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе равна 0,0001 г/см^3.

Железо металлическое.

Раствор железа 10 г/дм^3: 5 г металлического железа растворяют при нагревании в 60 см^3 раствора серной кислоты (1:5), окисляют азотной кислотой, раствор кипятят до удаления оксидов азота. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску пробы массой 0,2 г помещают в стеклоуглеродную или платиновую чашку, приливают 10 см^3 фтористоводородной кислоты, осторожно по каплям добавляют азотную кислоту до прекращения бурной реакции и 5 см^3 в избыток. Приливают 5 см^3 раствора серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения стенки чашки обмывают водой и снова выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты, которым дают выделяться 3—5 мин.

После охлаждения в чашку приливают 30 см^3 воды и растворяют соли при нагревании. Переносят раствор в коническую колбу вместимостью 100 см^3. (В раствор контрольного опыта добавляют 4 см^3 раствора железа). Раствор выпаривают до объема 30—40 см^3. В горячий раствор приливают 1—1,5 см^3 раствора марганцовокислого калия и кипятят до выпадения осадка диоксида марганца и просветления раствора. Охлаждают и осторожно небольшими порциями при перемешивании приливают раствор углекислого натрия до образования осадка гидроксида железа и в избыток 10 см^3.

5.3.2 Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Осадку дают отстояться и затем фильтруют раствор через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. Аликвотную часть раствора, содержащую от 10 до 50 мкг хрома помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до 50 см^3, нейтрализуют раствором серной кислоты (1:5) по бумаге «конго», а затем добавляют в избыток этой же кислоты 3 см^3. Раствор охлаждают, приливают 5,0 см^3 раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин на спектрофотометре при длине волны 530 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 510 до 560 нм.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят массовую долю хрома методом сравнения со стандартным образцом с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего стандарта, или методом градуировочного графика.

5.3.3 Построение градуировочного графика

В ряд конических колб вместимостью 100 см^3 вводят от 1,0 до 5,0 см^3 стандартного раствора хрома, что соответствует от 0,0001 до 0,0005 г хрома. В одну колбу стандартный раствор хрома не вводят.

Во все колбы добавляют воду до объема 20 см^3, прибавляют по 4 см^3 раствора железа и осторожно приливают раствор углекислого натрия до образования осадка гидроксида железа и 10 см^3 в избыток. Охлажденные растворы с осадком переносят в мерные колбы вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Осадку дают отстояться, затем фильтруют растворы через сухой фильтр в сухие колбы, отбрасывая первые порции фильтрата. От каждого раствора отбирают аликвотную часть, равную 10,0 см^3,

в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до 50 см³ и далее поступают, как указано в 5.3.1.

В качестве раствора сравнения применяют раствор, не содержащий стандартного раствора хрома.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массам хрома строят градуировочный график.

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю хрома X_3, %, определяемую методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{\hat{A}\ (D - D_1)}{D_2 - D_1}, \qquad (4)$$

где $\hat{A}$ — аттестованное значение массовой доли хрома в стандартном образце, %;

D — значение оптической плотности раствора пробы;

D_1 — значение оптической плотности раствора контрольного опыта;

D_2 — значение оптической плотности раствора стандартного образца.

5.4.2 Массовую долю хрома X_4, %, определяемую методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{m_1}{m_3} \cdot 100, \qquad (5)$$

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

m_3 — масса навески пробы или масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

5.4.3 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли хрома приведены в таблице 2.

6 Потенциометрический метод

6.1 Сущность метода

Метод основан на окислении трехвалентного хрома до шестивалентного в сернокислом растворе надсернокислым аммонием в присутствии катализатора — азотнокислого серебра. Полученную хромовую кислоту оттитровывают раствором соли Мора потенциометрическим методом.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования с индикаторным платиновым и сравнительным вольфрамовым или хлорсеребряным, или каломельным электродами.

Мешалка магнитная или механическая.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 250 г/дм³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 2,5 г/дм³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор 50 г/дм³.

Марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ 435, раствор 10 г/дм³.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, раствор c ($^1/_6K_2Cr_2O_7$) = 0,025 моль/дм³: 1,2258 г перекристаллизованного и просушенного до постоянной массы при температуре 180 °С двухромовокислого калия растворяют в 200 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация раствора двухромовокислого калия, выраженная в граммах на кубический сантиметр хрома, равна 0,0004333 г/см³.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор c [$FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$] = 0,025 моль/дм³: 9,83 г соли Мора растворяют в 500 см³ раствора серной кислоты (1:20). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по раствору двухромовокислого калия.

Для этого в стакан вместимостью 400 см³ помещают 25,0 см³ раствора двухромовокислого калия, затем прибавляют 200 см³ воды, 20 см³ раствора серной кислоты (1:1), 5 см³ ортофосфорной кислоты и титруют раствором соли Мора до резкого отклонения стрелки милливольтметра.

Массовую концентрацию раствора соли Мора C, г/см³ хрома, вычисляют по формуле

$$C = \frac{C_1 V}{V_1}, \qquad (6)$$

где C_1 — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия, г/см³ хрома;

V — объем раствора двухромовокислого калия, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора двухромовокислого калия, см³.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Навеску пробы массой 2 г (при массовой доле хрома до 0,5 %) или 1 г (при массовой доле хрома свыше 0,5 %) помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку, приливают 10—20 см³ фтористоводородной кислоты, затем осторожно по каплям добавляют азотную кислоту до прекращения бурной реакции и 5 см³ в избыток, 20 см³ раствора серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 5 см³ ортофосфорной кислоты, обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты.

Охлаждают, приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей и переносят раствор в коническую колбу вместимостью 500 см³. Разбавляют раствор водой до объема 250 см³, приливают 5 см³ ортофосфорной кислоты и 1 см³ раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают до кипения, осторожно добавляют 10 см³ раствора надсернокислого аммония и нагревают до появления малиновой окраски марганцевой кислоты (при отсутствии марганца в пробе к раствору добавляют 2—3 капли раствора сернокислого марганца).

Затем раствор кипятят до разрушения избытка надсернокислого аммония, после чего добавляют 10 см³ раствора хлористого натрия и кипятят раствор в течение 3—5 мин для восстановления марганцевой кислоты. Раствор охлаждают и переносят в стакан вместимостью 400 см³, стакан помещают на столик потенциометрической установки, включают мешалку и титруют раствором соли Мора до резкого отклонения стрелки милливольтметра.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю хрома X_5, %, вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{C(V_2 - V_3)}{m} \cdot 100, \qquad (7)$$

где C — массовая концентрация раствора соли Мора, г/см³ хрома;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора пробы, см³;

V_3 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески пробы, г.

6.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли хрома приведены в таблице 2.

УДК 669.15′782—198:546.28.06:006.354 МКС 77.100 В19 ОКСТУ 0809

Ключевые слова: ферросилиций, анализ, хром, результат

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *О.В. Арсеевой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 12.11.2001. Подписано в печать 23.11.2001. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,80.
Тираж 319 экз. С 2970. Зак. 1084.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
http://gost.e-ecolog.ru mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru