ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СИЛИКОМАРГАНЕЦ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

ГОСТ 16591.4—87
(ИСО 4158—78)

Издание официальное

БЗ 6—97

gost.e-ecolog.ru

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 669.15'782.9'74—198:546.711.06:006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СИЛИКОМАРГАНЕЦ

Методы определения кремния

Silicomanganese.
Methods for determination of silicon

ГОСТ 16591.4—87 (ИСО 4158—78)

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.01.88

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрические методы определения кремния в силикомарганце при массовой доле его от 8 до 30 %.

Допускается проводить определение кремния по методике международного стандарта ИСО 4158—78, которая приведена в приложении.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613.

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и азотной кислотах, сплавлении нерастворимого остатка с углекислым натрием, выделении кремниевой кислоты выпариванием в присутствии хлорной кислоты и последующем определении разности между массой осадка до обработки фтористоводородной кислотой и массой остатка после обработки фтористоводородной кислотой.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с температурой нагрева до 1100 °С.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная, раствор 570 г/дм^3.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 2,5 г/дм^3.

Аммоний роданистый, раствор 200 г/дм^3.

Калий азотистокислый по ГОСТ 4140, раствор 100 г/дм^3

или

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 100 г/дм^3.

2.3. Проведение анализа

Навеску силикомарганца массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, накрывают часовым стеклом и растворяют, нагревая в смеси 40 см^3 соляной кислоты (1:1) и 10 см^3 азотной кислоты.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1987
© ИПК Издательство стандартов, 1998
Переиздание с Изменениями

Нерастворимый остаток фильтруют на фильтр средней плотности в стакан вместимостью 600 см³, промывают 5—6 раз раствором соляной кислоты (1:50) и 2—3 раза теплой водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют.

Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в течение 45 мин в муфельной печи при температуре 900—1000 °С.

После охлаждения остаток смешивают с 3 г углекислого натрия, тигель постепенно нагревают до температуры 500—550 °С, а через 5 мин до температуры 1000 °С.

При этой температуре тигель выдерживают в печи 20 мин, затем вынимают, охлаждают и выщелачивают плав 100 см³ раствора соляной кислоты (1:9) в стакане вместимостью 250 см³ при нагревании.

После выщелачивания плава тигель извлекают, протирают его стенки стеклянной палочкой с резиновым наконечником и ополаскивают водой. Полученный раствор приливают в стакан вместимостью 600 см³ с фильтратом и промывными водами, выпаривают до объема несколько меньше 250 см³.

К раствору прибавляют 100 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты.

После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты, несколько капель раствора азотистокислого калия или азотистокислого натрия и нагревают. Затем добавляют 250 см³ горячей воды и нагревают до полного растворения солей. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают сначала горячим раствором соляной кислоты (1:50) до отрицательной реакции на железо (проба с раствором роданистого аммония), а затем горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывные воды переносят в тот же стакан, в котором проводилось первое выпаривание, приливают 10 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты.

После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты, несколько капель раствора азотистокислого калия или азотистокислого натрия и нагревают. Затем добавляют 250 см³ горячей воды и нагревают до полного растворения солей. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают, используя новый фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы, и промывают указанным выше способом.

Оба фильтра с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в течение 20 мин в муфельной печи при температуре 1000 °С. После охлаждения к осадку прибавляют 1 см³ раствора серной кислоты, осторожно выпаривают до исчезновения паров серной кислоты и прокаливают при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают.

Затем содержимое тигля увлажняют 6—8 каплями воды, добавляют 6—8 капель раствора серной кислоты, 10 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают до полного удаления серной кислоты. Сухой остаток прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 20 мин (до постоянной массы) и после охлаждения в эксикаторе снова взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт.

2.2, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}4674 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком двуокиси кремния с примесями до обработки фтористоводородной кислотой, г;

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

m_3 — масса тигля с осадком контрольного опыта до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_4 — масса тигля с остатком контрольного опыта после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

m — масса навески пробы, г.

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

Массовая доля кремния, %	Погрешность результатов анализа Δ, %	Допускаемое расхождение, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях $d_к$	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 8 до 10 включ.	0,16	0,20	0,17	0,20	0,11
Св. 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
» 20 » 30 »	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. СЕРНОКИСЛЫЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛАТИНА

3.1. Сущность метода

Метод основан на переведении пробы в растворимое состояние сплавлением с углекислым калием — натрием и перекисью натрия и выделении кремниевой кислоты выпариванием в присутствии серной кислоты. В качестве коагулянта применяют раствор желатина. Массовую долю кремния определяют по разности между массой осадка до обработки фтористоводородной кислотой и массой остатка после обработки фтористоводородной кислотой.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с температурой нагрева до 1100 °С.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:50.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммоний роданистый, раствор 200 г/дм³.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Натрия перекись.

Желатин по ГОСТ 11293, раствор 10 г/дм³.

3.3. Проведение анализа

Навеску силикомарганца массой 0,25 г помещают в железный или стеклоуглеродистый тигель, прибавляют 1,5 г калия углекислого — натрия углекислого, перемешивают, добавляют 4,5 г перекиси натрия и сплавляют при температуре 700—750 °С. Когда плав станет жидким, тигель выдерживают при этой температуре 3—4 мин. Тигель охлаждают, помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 400 см³, накрывают стакан часовым стеклом и выщелачивают плав 100—150 см³ воды. Тигель и часовое стекло ополаскивают водой. Раствор нейтрализуют 25—30 см³ соляной кислоты, переносят в стеклянный стакан вместимостью 400 см³, приливают 30 см³ серной кислоты, перемешивают, выпаривают до паров серной кислоты и продолжают выпаривать в течение 3—5 мин. После охлаждения сернокислые соли растворяют при нагревании в 150—200 см³ воды и 10 см³ соляной кислоты. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок промывают горячим раствором соляной кислоты (1:50) до отрицательной реакции промывных вод на железо (по реакции с роданистым аммонием), затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют. Фильтр и промывную жидкость собирают в стакан, в котором вели определение. Раствор выпаривают до паров серной кислоты и продолжают выпаривать в течение 3—5 мин. После охлаждения сернокислые соли растворяют в 150—200 см³ воды, нагревают, приливают 10 см³ раствора желатина, перемешивают и оставляют на 5—7 мин, затем фильтруют и промывают указанным выше способом. Дополнительно выделенный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты. Объединенные фильтры с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают 20 мин при температуре 1000 °С.

После охлаждения увлажняют осадок несколькими каплями серной кислоты, осторожно выпаривают до исчезновения паров серной кислоты и прокаливают при температуре 1000—1100 °С

до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Осадок увлажняют несколькими каплями воды, прибавляют 1 $см^3$ раствора серной кислоты и 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты.

Содержимое тигля выпаривают досуха, а затем прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 20 мин (до постоянной массы). Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт.

3.4. Обработка результатов анализа

3.4.1. Массовую долю кремния (X) в процентах вычисляют по формуле, указанной в п. 2.5.1.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

ИСО 4158—78
Ферросилиций, ферросиликомарганец и ферросиликохром. Определение содержания кремния. Весовой метод

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает весовой метод определения содержания кремния в ферросилиции, ферросиликомарганце и ферросиликохроме.

Метод применим к ферросплавам, содержащим кремний от 8 до 95 % по массе.

2. Ссылки

ГОСТ 17260—87 Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа.

3. Сущность метода

Окисление кремния, содержащегося в навеске, до силиката сплавлением с перекисью натрия с последующим кислотным выделением.

Двойная дегидратация кремниевой кислоты путем выпаривания раствора с хлорной кислотой и взвешивание двуокиси кремния, содержащей примеси.

Двойная фтористоводородная-сернокислая возгонка тетрафторида кремния, взвешивание остатка и определение содержания чистого кремния.

4. Реактивы

В ходе анализа используют только реактивы признанного аналитического качества, дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

4.1. Перекись натрия.
4.2. Углекислый натрий (безводный).
4.3. Аммиачная вода, ρ=0,91 г/см^3.
4.4. Хлорная кислота, ρ=1,61 г/см^3*.
4.5. Фтористоводородная кислота, ρ=1,14 г/см^3.
4.6. Соляная кислота, ρ=1,19 г/см^3.
4.7. Серная кислота, ρ=1,83 г/см^3.
4.8. Соляная кислота, ρ=1,19 г/см^3, разбавленная 1:9.
4.9. Серная кислота, ρ=1,83 г/см^3, разбавленная 1:1.
4.10. Азотнокислое серебро, раствор 10 г/дм^3.

5. Оборудование

5.1. Тигель вместимостью 40 см^3 из железа, не содержащего кремний, стеклографит, никель или цирконий.

5.2. Химические стаканы для растворения плава, оставшегося после плавления, из тефлона, нержавеющей стали или никеля высокой чистоты.

5.3. Платиновая чашка вместимостью 40 см^3.
5.4. Воронка калиброванная стеклянная диаметром 75 мм.
5.5. Стеклянный стакан вместимостью 600 или 800 см^3.
5.6. Муфельная печь.
5.7. Эксикатор.

6. Проба

Используют порошок, проходящий сквозь сито с размером отверстий 160 мкм, подготовленный в соответствии с ГОСТ 17260.

---

* Необходимо соблюдать осторожность во время нагревания до выделения паров хлорной кислоты.

7. Проведение анализа

7.1. Навеска

Для определения содержания кремния менее или равного 50 % по массе берут навеску (0,50±0,0002) г.

Примечание. Для определения содержания кремния менее 25 % по массе можно использовать навеску массой 1 г.

Для определения содержания кремния более 50 % по массе берут навеску (0,25±0,0002) г.

7.2. Контрольный опыт на загрязнение реактивов

Контрольный опыт проводят параллельно определению содержания кремния, следуя тому же ходу анализа и используя те же количества всех реактивов.

7.3. Определение

7.3.1. Навеску (п. 7.1) помещают в тигель (п. 5.1), содержащий 10—12 г перекиси натрия (п. 4.1). Тщательно перемешивают и во избежание потерь навески покрывают 3 г перекиси натрия (п. 4.1) или 3 г углекислого натрия (п. 4.2).

Сначала нагревают тигель, содержащий навеску и флюс, на электрической нагревательной плите до температуры 350—400 °С до почернения осадка на дне тигля. Держат тигель в зажиме, вращая его над пламенем горелки сначала осторожно, чтобы не допустить разбрызгивания, затем сильнее до полного плавления. Продукт плавления выдерживают в раскаленном состоянии в течение 5 мин. Дают тиглю остыть.

7.3.2. После плавления в тигле плав растворяют способом, описанным в п. 7.3.2.1 и 7.3.2.2.

7.3.2.1. *Способ I*

Тигель помещают в химический стакан (п. 5.2), содержащий 200 $см^3$ воды, и закрывают часовым стеклом. Когда бурное выделение газа закончится, вынимают тигель и промывают горячей водой, собирая промывные воды в этот же стакан. Щелочной раствор переливают в стеклянный стакан (п. 5.5), в котором находится 30 $см^3$ соляной кислоты (п. 4.6). Затем перемешивают до получения однородного раствора. Когда соли растворятся, добавляют 100 $см^3$ хлорной кислоты (п. 4.4).

Далее действуют в соответствии с п. 7.3.3.

7.3.2.2. *Способ II*

Тигель закрывают и стучат им о твердую поверхность, чтобы отделить плав, перекладывают плав в стеклянный стакан (п. 5.5), а котором находятся 100 $см^3$ хлорной кислоты (п. 4.4), наполняют тигель горячей водой и, когда разложение закончится, содержимое тигля переносят в стакан с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником и минимального количества воды, затем добавляют 30 $см^3$ соляной кислоты (п. 4.6).

Далее действуют в соответствии с п. 7.3.3.

7.3.3. Стакан помещают на плиту сильного нагрева до выделения белых хлорных паров и продолжают нагревать до тех пор, пока дымящийся осадок не начнет кристаллизоваться и не станет вязким, затем снимают с нагревательной плиты и охлаждают. После этого воздействуют 20 $см^3$ соляной кислоты (п. 4.6), осторожно наливая ее по краям стакана, и несколькими миллилитрами горячей воды, размешивают и доливают 250 $см^3$ кипящей воды, хорошо перемешивают и дают отстояться.

Двуокись кремния фильтруют на беззольный бумажный фильтр диаметром 125 см, помещенный в калиброванную стеклянную воронку (п. 5.4). Фильтрат сохраняют. Химический стакан промывают теплой водой с помощью палочки с резиновым наконечником. Фильтр промывают теплым раствором соляной кислоты (п. 4.8) до исчезновения желтой окраски, которую дают соли железа, затем несколько раз горячей водой до исчезновения ионов хлористых соединений и проверяют на пробном опыте с раствором азотнокислого серебра (п. 4.10). Фильтр должен быть хорошо промыт, чтобы исключить любые следы хлорной кислоты, которые могут вызвать воспламенение в процессе озоления. Фильтрат и промывные воды переливают в стакан, в котором проводилось первое выделение, выпаривают до объема приблизительно 250 $см^3$, приливают 20 $см^3$ хлорной кислоты (п. 4.4) и проводят повторное выпаривание в соответствии с п. 7.3.3. Затем приливают кислоту, фильтруют, используя новый бумажный фильтр, и промывают осадок, как указано выше, но последнее промывание делают холодной водой вместо горячей.

7.3.4. Оба фильтра с осадками двуокиси кремния помещают в платиновую чашку (п. 5.3), приливают четыре капли аммиачной воды (п. 4.3) на фильтры*, озоляют в муфельной печи сначала при температуре не выше 400 °С, охлаждают, приливают 1 $см^3$ серной кислоты (п. 4.9) и выпаривают досуха до полного прекращения выделения серных паров. Затем прокаливают в муфельной печи при 1100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают чашку, содержащую двуокись кремния с примесями.

7.3.5. Двуокись кремния с примесями смачивают несколькими каплями воды, приливают приблизительно 10 $см^3$ фтористоводородной кислоты (п. 4.5) и 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), выпаривают досуха до полного прекращения выделения серных паров. Затем проводят вторую возгонку в условиях, описанных выше, но сократив количество фтористоводородной кислоты до 2 $см^3$. Прокаливают в муфельной печи (п. 5.6) при 1100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают чашку, содержащую примеси.

---

* Это уменьшает возможность потерь двуокиси кремния вне тигля с летучими перхлоратами.

8. Обработка результатов

Содержание кремния, выраженное в процентах массы пробы, определяют по формуле

$$[(m_1-m_2)-(m_3-m_4)] \cdot 0{,}4674 \cdot \frac{100}{m_0} = \frac{46{,}74\,[(m_1-m_2)-(m_3-m_4)]}{m_0},$$

где m_0 — масса навески (п. 7.1), г;

m_1 — масса чашки и двуокиси кремния с примесями, полученная при определении содержания кремния (п. 7.2.5), г;

m_2 — масса чашки и примесей, полученная при определении содержания кремния (п. 7.3.5), г;

m_3 — масса чашки и двуокиси кремния с примесями, полученная при контрольном опыте, г;

m_4 — масса чашки и примесей, полученная при контрольном опыте, г;

0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний.

9. Воспроизводимость

Практика показала, что доверительными пределами в 95 % для одного оператора являются:

±0,30 для содержания кремния более 50 % по массе;

±0,20 для содержания кремния менее 50 % по массе.

10. Отчет об анализе

В отчете указывают:

а) использованный метод;

б) результаты и форму их выражения;

в) все особенности, выявившиеся в ходе анализа;

г) все операции, не предусмотренные настоящим международным стандартом или рассматриваемые как произвольные.

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

ИСПОЛНИТЕЛИ

Н.В. Стеценко, П.М. Геращенко, И.К. Майборода, В.В. Мирошниченко, В.А. Джигурда

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 07.04.87 № 1178**
Изменение № 1 Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 6 от 21.10.94)

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 16591.4—71**

4. **Приложение содержит полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 4158—78 «Ферросилиций, ферросиликомарганец и ферросиликохром. Определение содержания хрома»**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4140—74	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4332—76	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 6613—86	1.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2
ГОСТ 11293—89	3.2
ГОСТ 28473—90	1.1
ИСО 4158—78	Вводная часть
ГОСТ 17260—87	Приложение

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1997 г.) с Изменением № 1, утвержденным в январе 1995 г. (ИУС 4—95)**

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.11.97. Подписано в печать 15.12.97. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,78.
Тираж 135 экз. С1216. Зак. 893.

gost.e-ecolog.ru

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102