Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ БЕЗОЛОВЯННЫЕ

Методы определения кремния

ГОСТ 15027.6—77

Non-tin bronze.
Methods for the determination of silicon

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.79

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический метод в кремнистых бронзах (при массовой доле кремния от 0,5% до 4%), экстракционно-фотометрический метод в бронзах с массовой долей железа свыше 1% (при массовой доле кремния от 0,01% до 0,25%) и фотометрический метод в бронзах остальных марок (при массовой доле кремния от 0,01% до 0,3%) в безоловянных бронзах по ГОСТ 18175, ГОСТ 614 и ГОСТ 493.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по разд. 1 ГОСТ 15027.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В КРЕМНИСТЫХ БРОНЗАХ

2.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кремниевой кислоты осаждением с добавлением желатина из солянокислого раствора.

2.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 5:95.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Смесь кислот для растворения; готовят следующим образом: смешивают одну часть азотной кислоты и три части соляной кислоты.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор 10 г/дм^3.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207, раствор 30 г/дм^3.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Проведение анализа

Навеску бронзы марки БрКМц3—1 массой 1 г бронзы марки БрКН1—3 массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 20 см^3 воды, 20 см^3 смеси кислот и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают досуха, смачивают остаток 10 см^3 концентрированной соляной кислотой и выпаривают досуха, затем еще два раза выпаривают досуха, добавляя перед выпариванием по 10 см^3 концентрированной соляной кислоты. После этого остаток смачивают 10 см^3 концентрированной соляной кислоты и через 3—5 мин приливают 70—80 см^3 горячей воды, 5 см^3 раствора желатина и нагревают до полного растворения солей. Фильтруют остаток на фильтр сред-

Издание официальное
Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

ней плотности, уплотненный фильтробумажной массой, и промывают сначала 8—10 раз горячим раствором соляной кислоты (5:95) до исчезновения реакции на медь (проба с раствором железисто-синеродистого калия), а затем горячей водой до исчезновения реакции на ион хлорида. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют, смачивают 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты, высушивают и прокаливают при 1000—1050 °С до постоянной массы, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Содержимое тигля смачивают несколькими каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты, 1—2 см^3 фтористоводородной кислоты, осторожно выпаривают досуха и остаток прокаливают при 1000—1050 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Если после удаления кремниевой кислоты в тигле остается черный осадок карбида кремния, его сплавляют с безводным углекислым натрием и сплав обрабатывают серной кислотой, разбавленной 1:4, раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты, охлаждают, приливают 5 см^3 соляной кислоты, 80 см^3 горячей воды и кипятят. Дополнительно выделенный осадок кремниевой кислоты отфильтровывают, промывают и далее анализ ведут, как указано выше.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт и в найденное содержание кремния вводят соответствующую поправку.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4 Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}4672 \cdot 100}{m_2},$$

где m — масса тигля с осадком двуокиси кремния до обработки фтористоводородной кислоты, г;

m_1 — масса тигля с осадком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса сплава, г;

0,4672 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в таблице.

Массовая доля кремния, %	d, %	D, %	Массовая доля кремния, %	d, %	D, %
От 0,01 до 0,02	0,002	0,005	Св. 0,20 до 0,30	0,02	0,05
Св. 0,02 » 0,05	0,005	0,01	» 0,30 » 0,40	0,03	0,07
» 0,05 » 0,10	0,008	0,02	» 0,50 » 1,0	0,05	0,1
» 0,10 » 0,20	0,012	0,03	» 2,5 » 4,0	0,10	0,2

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, приведенных в таблице.

2.4.4. *Контроль точности результатов анализа*

Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам безоловянных бронз, аттестованным в установленном порядке, в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4.3, 2.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

3. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании кремнемолибденовой кислоты, экстракции ее бутиловым спиртом, восстановлении ее в экстракте до кремнемолибденовой сини и измерении интенсивности образовавшейся окраски.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:9.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор 500 г/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656, насыщенный раствор; готовят следующим образом: около 60 г борной кислоты растворяют в 1 дм^3 горячей воды.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный раствор 100 г/дм^3.

Для перекристаллизации молибденовокислого аммония 70 г препарата растворяют в 400 дм^3 воды при слабом нагревании (70—80 °С). Раствор фильтруют два раза через один и тот же плотный фильтр, фильтрат охлаждают и прибавляют 250 см^3 этилового спирта. После отстаивания в течение 1 ч выделившиеся кристаллы отсасывают. Полученный молибденовокислый аммоний растворяют в воде и повторяют перекристаллизацию.

После второго отсасывания кристаллы промывают несколько раз смесью спирта с водой (5:8) и высушивают на воздухе.

Олово двухлористое по ТУ 6—09—5384, раствор 20 г/дм^3 готовят следующим образом: 2 г соли растворяют в 100 см^3 нагретой до 80—90 °С соляной кислоты, разбавленной 1:1.

Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Промывные растворы.

Раствор А; готовят следующим образом: к 50 см^3 воды прибавляют 12 см^3 концентрированной азотной кислоты и 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония.

Раствор Б; готовят следующим образом: к 50 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:9, прибавляют 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония и 5 см^3 лимонной кислоты.

Кристаллический фиолетовый, водный раствор 1 г/дм^3.

Фенолфталеин, спиртовой раствор 1 г/дм^3.

Спирт бутиловый нормальный по ГОСТ 6006.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300 и разбавленный 5:8.

Мочевина по ГОСТ 6691, раствор 100 г/дм^3.

Натрий сернокислый безводный по ГОСТ 4166.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2143 г прокаленной двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 2 г натрия-калия углекислого. Сплав выщелачивают водой и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, до метки доливают водой и перемешивают. Раствор немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 см^3 раствора А содержит 0,0002 г кремния.

Раствор Б; готовят следующим образом: 2,5 см^3 раствора А помещают в делительную воронку вместимостью 200 см^3, добавляют 50 см^3 воды, 2—3 капли раствора фенолфталеина и по каплям азотную кислоту, разбавленную 1:2, до исчезновения розовой окраски и затем 1 см^3 в избыток, приливают 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония, разбавляют водой до 100 см^3, перемешивают и оставляют на 10 мин. После этого прибавляют 5 см^3 н-бутилового спирта, 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2, перемешивают, переворачивая 2—3 раза, прибавляют 25 см^3 бутилового спирта и осторожно перемешивают, переворачивая воронку 30 раз. При этом кремнемолибденовая кислота извлекается в бутиловый спирт, окрашивая его в желтый цвет со слабым зеленоватым оттенком. После разделения фаз водный слой сливают в другую делительную воронку. Затем повторяют экстракцию до получения бесцветного экстракта, применяя каждый раз по 10 см^3 н-бутилового спирта.

Экстракты объединяют и промывают 50 см^3 промывного раствора А, переворачивая воронку осторожно 20—25 раз. Водный слой сливают, а оставшийся промытый органический слой переводят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см^3, доливают до метки бутиловым спиртом и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,000005 г кремния.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 0,2 г помещают в платиновый или фторопластовый тигель, прибавляют 1 см^3 фтористоводородной кислоты, 5 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2, и накрывают платиновой или фторопластовой крышкой. Растворение образца проводят при нагревании на

водяной бане до 60 °С. После растворения в тигель прибавляют 10 см^3 раствора борной кислоты и смесь переносят в стакан вместимостью 100 см^3, в который уже добавлено 20 см^3 раствора борной кислоты. Раствор разбавляют водой до 50 см^3 и прибавляют аммиак, разбавленный 1:1, при постоянном перемешивании до pH 1,5. Устанавливают pH капельной пробой с раствором кристаллического фиолетового на белой фарфоровой или фторопластовой пластинке. При pH меньше 1,5 капля испытуемого раствора, смешанная с каплей индикатора, окрашивается в зеленый цвет при pH 1,5 смесь окрашивается в фиолетовый цвет.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 200—250 см^3 тщательно обмывают стакан водой в раствор в делительной воронке разбавляют до 100 см^3. Затем добавляют 5 см^3 раствора мочевины, 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония и перемешивают. Через 10 мин вводят 5 см^3 раствора лимонной кислоты и перемешивают. Приливают 5 см^3 н-бутилового спирта для насыщения раствора, 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2, и перемешивают. К смеси добавляют 15 см^3 н-бутилового спирта и осторожно, во избежание образования эмульсии, перемешивают, переворачивая воронку 30 раз. Жидкостям дают расслоиться (водный слой должен стать прозрачным). После расслоения фаз водный слой переносят во вторую делительную воронку вместимостью 200—250 см^3, наливают 10 см^3 н-бутилового спирта и воронку осторожно переворачивают 30 раз. После расслоения жидкостей водный слой переносят в третью воронку, а органический слой присоединяют к первой порции бутанольного экстракта. Экстракцию повторяют еще раз с 10 см^3 н-бутилового спирта. Объединенные экстракты промывают 50 см^3 промывного раствора Б, переворачивая осторожно воронку 20—25 раз. После расслоения водный слой отбрасывают, а органический слой сливают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, в которую уже добавлено 0,2 г сернокислого натрия, и доливают до метки н-бутиловым спиртом. Аликвотную часть объемом 20 см^3 (при массовой доле кремния от 0,01% до 0,04%), 5 см^3 (при массовой доле кремния от 0,04% до 0,1%) и 2 см^3 (при массовой доле кремния от 0,1% до 0,25%) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют н-бутиловый спирт до 45 см^3, 2—3 капли раствора двухлористого олова, доливают до метки бутиловым спиртом и перемешивают. Через 20—25 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кювете длиной 2 см с красным светофильтром (λ = 610 нм) или на спектрофотометре при длине волны 810 нм. В качестве раствора сравнения применяют н-бутиловый спирт.

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В восемь мерных колб вместимостью по 50 см^3 вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 см^3 стандартного раствора Б, прибавляют н-бутиловый спирт до 45 см^3 и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю никеля (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

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

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, приведенных в таблице.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по п. 2.4.4.

3.4.3, 3.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании кремнием желтой кремнемолибденовой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:2.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная, по ГОСТ 10484.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор 100 г/дм^3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная 1:9.

Кислота борная по ГОСТ 9656, насыщенный раствор; готовят следующим образом: около 60 г борной кислоты растворяют в 1 дм^3 горячей воды. Перед применением раствор охлаждают до температуры около 20 °С.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Медь марки М0 по ГОСТ 859.

Мочевина по ГОСТ 6691, раствор 100 г/дм^3.

Кристаллический фиолетовый, водный раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный (см. п. 3.2) свежеприготовленный раствор 100 г/дм^3.

Натрий-калий углекислый по ГОСТ 4332.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2143 г прокаленной двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 2 г углекислого калия-натрия. Сплав выщелачивают водой и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, до метки доливают водой и перемешивают. Раствор немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 см^3 раствора А содержит 0,0002 г кремния.

Раствор Б; готовят следующим образом: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00002 г кремния.

Раствор меди для приготовления раствора сравнения; готовят следующим образом: 1 г меди помещают в платиновую чашку, прибавляют 1 см^3 фтористоводородной кислоты, 11 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2. Растворение проводят при нагревании. Затем прибавляют 2,5 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают раствор до удаления свободной серной кислоты. После охлаждения соли растворяют, прибавляя небольшое количество воды, 11 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2, и 1 см^3 фтористоводородной кислоты. Затем прибавляют 30 см^3 раствора борной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, до метки доливают водой и перемешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску бронзы массой 1 г помещают в платиновый или фторопластовый тигель, прибавляют 1 см^3 фтористоводородной кислоты, 11 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:2, и накрывают платиновой или фторопластовой крышкой. Растворение проводят при нагревании на водяной бане до 60 °С. После растворения в тигель прибавляют 10 см^3 раствора борной кислоты и раствор переносят через полиэтиленовую воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую 20 см^3 раствора борной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 20 см^3 (при массовой доле кремния от 0,01% до 0,05%), 5 см^3 (при массовой доле кремния от 0,10% до 0,30%) или 10 см^3 (при массовой доле кремния от 0,05% до 0,1%) помещают в стакан вместимостью 50 см^3, добавляют азотную кислоту в количестве 0,2 см^3 (при аликвотной части —20 см^3); 0,6 см^3 (при аликвотной части — 10 см^3) и 0,8 см^3 (при аликвотной части — 5 см^3), доливают водой до 20 см^3 и проверяют pH раствора на pH-метре или капельной пробой с раствором кристаллического фиолетового на белой пластинке из фторопласта. Раствор должен иметь pH 1,5, если раствор не имеет pH 1,5, то pH устанавливают с помощью раствора аммиака или азотной кислоты. При значении pH меньше 1,5 капля испытуемого раствора, смешанная с каплей индикатора, окрашивается в зеленый цвет, при pH, равном 1,5, окраска смешанной капли становится чисто-синего цвета. Если аммиак введен в избытке, то смешанная капля имеет фиолетовый цвет. В таких случаях прибавляют азотную кислоту, разбавленную 1:2, до получения окраски смешанной капли зеленого цвета, а затем осторожно повторяют нейтрализацию аммиаком. В раствор, имеющий pH 1,5, прибавляют 5 см^3 раствора мочевины, 5 см^3 раствора молибденовокис-

лого аммония и оставляют на 10 мин. После этого вводят 5 см^3 раствора лимонной кислоты, 3 см^3 раствора ортофосфорной кислоты, смесь переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, до метки доливают водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400 нм в кювете длиной 5 см относительно раствора сравнения. Раствор сравнения готовят одновременно с анализируемой пробой, беря раствор меди (см. п. 4.2) в таком же количестве, как и анализируемый раствор.

Содержание кремния находят по градуировочному графику.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов вместимостью по 50 см^3 прибавляют по 10 см^3 раствора меди, не содержащей кремния (раствор сравнения), последовательно 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 8,0 см^3 стандартного раствора Б.

Растворы разбавляют водой до 20 см^3 и далее анализ ведут, как указано в п. 4.3.1.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю никеля (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

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

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений (d — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

4.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по п. 2.4.4.

4.4.3, 4.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.06.77 № 1614

3. ВЗАМЕН ГОСТ 15027.6—69

4. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1539—79

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта, подпункта
ГОСТ 493—79	Вводная часть	ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2. 4.2
ГОСТ 614—97	Вводная часть	ГОСТ 6006—78	3.2
ГОСТ 859—2001	4.2	ГОСТ 6552—80	4.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2	ГОСТ 6691—77	3.2, 4.2
ГОСТ 3652—69	3.2, 4.2	ГОСТ 9428—73	3.2, 4.2
ГОСТ 3760—79	3.2, 4.2	ГОСТ 9656—75	3.2, 4.2
ГОСТ 3765—78	3.2, 4.2	ГОСТ 10484—78	2.2, 3.2, 4.2
ГОСТ 4166—76	3.2	ГОСТ 11293—89	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4.2	ГОСТ 18175—78	Вводная часть
ГОСТ 4207—75	2.2	ГОСТ 18300—87	3.2
ГОСТ 4332—76	3.2, 4.2	ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4
		ТУ 6—09—5384—88	3.2

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

7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., марте 1988 г. (ИУС 6—83, 6—88)

gost.e-ecolog.ru