УДК 669.15'782—198 : 546.41.06 : 006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Методы определения кальция

Ferrosilicon. Methods for the determination of calcium

ГОСТ 13230.8—81

Взамен ГОСТ 13230.8—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3028 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения кальция в ферросилиции (при массовой доле кальция от 0,05 до 0,50%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Отбор проб проводят по ГОСТ 20016—74 со следующим дополнением: лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Ферросилиций растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот, а затем азотную и фтористоводородную кислоты удаляют из раствора выпариванием с хлорной кислотой.

Мешающие определению кальция железо, алюминий и хром осаждают уротропином.

Определение кальция заканчивают титрованием анализируемого раствора трилоном Б на фотоэлектротитриметре в присутствии индикатора мурексида.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Титриметр лабораторный фотоэлектрический типа Т-1 или другого типа, обеспечивающий титрование в области 360 нм.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,51 или 1,67 г/см^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1 : 4, 1 : 50.

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

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

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

Уротропин технический по ГОСТ 1381—73, 30%-ный раствор.

Малахитовый зеленый, индикатор, спиртовой 0,2%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 40%-ный раствор.

Мурексид, индикатор: 0,4 г мурексида смешивают с 40 г хлористого натрия и тщательно растирают в ступке.

Железо (III) азотнокислое 9-водное по ГОСТ 4111—74, раствор: 145 г азотнокислого железа помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 800 см^3 азотной кислоты (1 : 50), доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. Содержание железа в растворе равно примерно 0,02 г/см^3.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, 0,1 и 4%-ные растворы.

Метиловый красный по ГОСТ 5853—51, спиртовой 0,1%-ный раствор.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, стандартный азотнокислый раствор: 5 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°С, помещают в стакан вместимостью 800 см^3 и растворяют в 200 см^3 азотной кислоты (1 : 4). Раствор кипятят 5—10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе азотнокислого кальция приблизительно равна 0,0020 г/см^3.

Массовую концентрацию в приготовленном растворе по кальцию устанавливают гравиметрическим методом. Для этого три аликвотные части раствора, по 10 см^3 каждая, помещают в конические колбы вместимостью 250 см^3, приливают 150 см^3 горячей воды, 25 см^3 4%-ного раствора щавелевокислого аммония и оставляют раствор с выпавшим осадком щавелевокислого кальция в теплом месте в течение 10—15 мин. Затем прибавляют 2—3 капли метилового красного, нейтрализуют раствором аммиака до перехода окраски индикатора и еще 1 см^3 в избыток. Раствор с осадком кипятят 10 мин, через 15—18 ч осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 6—8 раз 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония. Фильтр с осадком

помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в муфеле при температуре 1000—1100°С до постоянной массы. Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора кальция (C), выраженную в г/см³ кальция, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}7147}{V},$$

где m — масса осадка окиси кальция, г;

m_1 — масса осадка контрольного опыта на загрязнение реактивов, г;

0,7147 — коэффициент пересчета окиси кальция на кальций;

V — объем аликвотной части раствора, см³.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³: 1,88 г трилона Б помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 800—900 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают по стандартному образцу ферросилиция, близкому по составу и проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 2.3.

Массовую концентрацию трилона Б (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ кальция, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot m}{(V - V_1) \cdot 100},$$

где C_2 — массовая доля кальция в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

При отсутствии соответствующих стандартных образцов ферросилиция с известным содержанием кальция массовую концентрацию раствора трилона Б по кальцию можно установить по стандартному раствору кальция.

Для этого в платиновые чашки помещают соответствующие количества раствора азотнокислого кальция, приливают по 10 см³ раствора азотнокислого железа, по 10 см³ фтористоводородной и азотной кислот, выпаривают досуха и дальше анализ ведут, как указано в п. 2.3.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), установленную по азотнокислому раствору кальция и выраженную в г/см³, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{V \cdot C}{V_1},$$

где V — объем азотнокислого кальция, взятый на титрование, см³;

C — массовая концентрация раствора азотнокислого кальция, выраженная в г/см³ кальция;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция массой 1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и, сверх этого, еще 5 см³ в избыток. Чашку с раствором помещают на плиту, навеску полностью растворяют при нагревании, а затем раствор выпаривают досуха. В чашку приливают 10 см³ хлорной кислоты и снова выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, раствор нагревают до растворения солей, содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 400 см³, прибавляют пять капель спирта и 100 см³ горячей воды. Раствор нейтрализуют аммиаком до выделения осадка гидратов, который растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Затем приливают 10 см³ раствора уротропина и нагревают в течение 10—15 мин при 70—80°С (кипячение раствора недопустимо). Содержимое стакана охлаждают, после чего раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

Часть раствора отфильтровывают через сухой быстрофильтрующий фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

В стакан отбирают аликвотную часть раствора, равную 100 см³, прибавляют 3—4 капли раствора малахитового зеленого, приливают небольшими порциями, при интенсивном перемешивании, раствор гидроокиси натрия до обесцвечивания раствора и 6—8 капель в избыток (всегда расходуется примерно 5 см³ раствора гидроокиси натрия). После этого прибавляют 0,10—0,15 г смеси индикатора мурексида с хлористым натрием. В стакан осторожно опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо фотоэлектротитриметра, который включают за 5—7 мин до начала титрования, и включают мотор электромешалки. Раствор перемешивают 1—2 мин.

Не прекращая перемешивания, приливают из бюретки по каплям раствор трилона Б до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится, что соответствует точке эквивалентности.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю кальция (X) определяют по формуле

$$X = \frac{C_1(V-V_1)\cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см^3 кальция;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см^3;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование контрольного опыта на загрязнение растворов, см^3;

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

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении ферросилиция во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции кальция при длине волны 422,7 нм в пламени ацетилен-воздух.

Мешающее влияние железа устраняют введением хлорида стронция; подавление ионизации кальция в пламени устраняют хлоридом калия.

Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в последние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,67 и 1,51 г/см^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 3.

Железо карбонильное.

Железо хлорнокислое, 1%-ный раствор: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см^3 соляной кислоты (1 : 1), окисляют 2—3 см^3 азотной кислоты и приливают 30 см^3 хлорной кислоты. Раствор выпаривают до паров хлорной кислоты, которым дают выделяться в течение 2—3 мин. Соли растворяют в воде. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 50 мг/см³: 95,35 г хлористого калия растворяют в 400 см³ воды и после полного растворения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Раствор доливают водой до метки, перемешивают и хранят в сосуде из полиэтилена.

Стронций хлористый по ГОСТ 4140—74, раствор с массовой концентрацией стронция 50 мг/см³: 152,15 г соли растворяют в 400 см³ воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и хранят в сосуде из полиэтилена.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, стандартные растворы.

Раствор А: 2,497 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°С, помещают в кварцевый стакан вместимостью 400 см³. Навеску соли углекислого кальция растворяют в 150 см³ соляной кислоты (1 : 3) и после полного растворения охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и хранят в сосуде из полиэтилена.

Массовая концентрация кальция в растворе А соответствует приблизительно 0,001 г/см³, точно ее устанавливают, как указано в п. 2.2, но из аликвотной части раствора 20 см³.

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

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

Раствор В: 100 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки, перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе В равна 0,00005 г/см³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой 0,25 г помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям 5 см³ азотной кислоты. Стенки чашки обмывают небольшим количеством воды и нагревают до полного растворения навески. В случае неполного растворения навески приливают дополнительно 5 см³ фтористоводородной кислоты. Затем к раствору приливают 15 см³ хлорной кислоты и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку приливают 3 см³ хлорной кислоты и соли растворяют при нагревании в течение 2—3 мин. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, приливают по 2 см³ растворов хлористого калия и хлористого стронция, доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор вводят распылением в пламя

горелки и измеряют атомную абсорбцию. Измерение абсорбции анализируемых растворов, раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика. Измерение абсорбции проводят при длине волны 422,7 нм и при строго постоянном давлении воздуха и ацетилена.

3.3.2. *Построение градуировочного графика при массовой доле кальция от 0,05 до 0,15%*

В семь из восьми колб вместимостью 100 см³ каждая, вводят 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,0001; 0,00015; 0,0002; 0,00025; 0,0003; 0,00035 и 0,0004 г кальция. Восьмая колба, не содержащая стандартного раствора В, служит для проведения контрольного опыта на содержание кальция в реактивах. В каждую колбу вводят раствор хлорнокислого железа, из расчета содержания железа в навеске, и 3 см³ хлорной кислоты. Далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. *Построение градуировочного графика при массовой доле кальция свыше 0,15 до 0,5%*

В шесть из семи колб вместимостью 100 см³ каждая вводят 3, 4, 6, 8, 10 и 14 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0003; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,001 и 0,0014 г кальция. Седьмая колба, не содержащая стандартного раствора Б, служит для проведения контрольного опыта на содержание кальция в реактивах. В каждую колбу вводят раствор хлорнокислого железа из расчета содержания железа в навеске и 3 см³ хлорной кислоты. Далее анализ ведут как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески, г.

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

Массовая доля кальция, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,05 до 0,10	0,015
Св. 0,10 » 0,25	0,025
» 0,25 » 0,50	0,035

Изменение № 1 ГОСТ 13230.8—81 Ферросилиций. Методы определения кальция

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28.04.84 № 1510 срок введения установлен

с 01.01.85

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Под обозначением стандарта на обложке и первой странице указать обозначение: **(СТ СЭВ 4086—83).**

Вводная часть. Заменить значение: 0,50 % на 0,60 %;

дополнить абзацем: «Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4086—83».

Пункт 2.1. Последний абзац изложить в новой редакции: «Определение кальция заканчивают титрованием анализируемого раствора трилоном Б на фотоэлектротитриметре в присутствии индикатора мурексида до получения минимального значения светопоглощения при длине волны 360—430 нм или визуальном титровании в присутствии индикатора флуоресона до погашения флуоресценции».

Пункт 2.2 дополнить абзацами (после тринадцатого): «Тимолфталеин, индикатор.

Флуорексон, индикатор.

Смесь индикаторов тимолфталеина и флуорексона: 0,4 г флуорексона смешивают с 0,4 г тимолфталеина и тщательно растирают в ступке с 40 г хлористого натрия».

Пункт 2.3. Второй абзац после слов «и снова выпаривают досуха» дополнить словами: «Остаток охлаждают, снова приливают 10 $см^3$ хлорной кислоты и выпаривание повторяют»;

пятый абзац. Заменить слова: («всегда расходуется примерно 5 $см^3$ раствора гидроокиси натрия). После этого прибавляют 0,10—0,15 г смеси» на «(всег-

(Продолжение см. стр. 52)

да расходуется примерно 5 $см^3$ раствора гидроокиси натрия, при этом pH раствора должен быть 12—13). При фотометрическом титровании прибавляют 0,10—0,15 г смеси»;

дополнить абзацем: «При визуальном титровании к раствору прибавляют 0,1 г смеси индикатора флуорексона с тимолфталеином, затем через 1—2 мин при постоянном перемешивании приливают раствор трилона Б до погашения зеленой флуоресценции раствора. При этом целесообразно титрование производить в темноте, освещая раствор сбоку».

Раздел 2 дополнить пунктом — 2.4.2: «2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в п. 3.4.2».

Пункт 3.3.1. Исключить слова: «Полученный раствор вводят распылением в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию. Измерение абсорбции анализируемых растворов, раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика. Измерение абсорбции проводят при длине волны 422,7 нм и при строго постоянном давлении воздуха и ацетилена».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.3.4: «3.3.4. Атомную абсорбцию кальция измеряют параллельно в растворах пробы, контрольного опыта на загрязнение реактивов и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 422,7 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена.

Градуировочный график строят по результатам, полученным путем вычитания значения абсорбции раствора, не содержащего стандартного раствора кальция, из значений абсорбции растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующих им содержаниям кальция.

По результатам, полученным путем вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции раствора пробы, находят массу кальция в растворе пробы по градуировочному графику».

Пункт 3.4.2. Таблица. Заменить значение: 0,50 на 0,60.

(ИУС № 8 1984 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 13230.8—81 Ферросилиций. Методы определения кальция

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.02.87 № 279

Дата введения 01.01.88

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 20016—74 на ГОСТ 24991—81.

Пункт 2.2. Заменить слова: «30 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³», «0,2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³», «40 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 400 г/дм³», «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³» (2 раза), «4 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³»;

(Продолжение см. с. 50)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.8—81)

седьмой абзац изложить в новой редакции: «Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72»;

исключить слова: «по ГОСТ 5853—51».

Пункты 2.2, 2.3, 3.3.1 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункты 2.4.2, 3.4.2 изложить в новой редакции: «Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице».

Пункт 3.2. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3».

(ИУС № 5 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru