УДК 669.15'782—198 : 546.76.06 : 006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 13230.6—81

(СТ СЭВ 2194—80)

ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Методы определения хрома

Ferrosilicon. Methods for the determination of chromium

Взамен
ГОСТ 13230.6—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 методы определения хрома в ферросилиции: атомно-абсорбционный (при массовой доле хрома от 0,1 до 1,0%), фотометрический (при массовой доле хрома от 0,1 до 0,3%) и потенциометрический (при массовой доле хрома свыше 0,3 до 1,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2194—80.

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. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении ферросилиция во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции хрома при длине волны 357,9 нм в пламени ацетилен—воздух. Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в послед-

gost.e-ecolog.ru

ние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 9.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор с массовой концентрацией железа 10 мг/см³: 43,17 г железоаммонийных квасцов растворяют в 100 см³ воды, добавляют 50 см³ разбавленной серной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное, не содержащее хром.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный.

Стандартный раствор хрома: 2,8284 г двухромовокислого калия перекристаллизованного и предварительно высушенного при температуре 180°С растворяют в 100 см³ воды.

Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 10 мг/см³: 19,069 г калия хлористого растворяют в 100 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферросилиция 1 г (при массовой доле хрома до 0,5%) или 0,5 г (при массовой доле хрома свыше 0,5%) помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, затем, по каплям, до полного растворения пробы, азотной кислоты и еще в избыток 5 см³. Раствор выпаривают до 5 см³, приливают 20 см³ разбавленной серной кислоты и нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают 30 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор вводят распылением в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 357,9 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена.

Одновременно с проведением анализа, в тех же условиях, проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов хромом, добавляя на каждый процент массовой доли железа в пробе по 0,01 г

железа при массе навески ферросилиция 1 г и по 0,005 г при массе навески ферросилиция 0,5 г.

Измерение абсорбции растворов анализируемых проб и раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают, в зависимости от содержания железа в анализируемой пробе, соответствующее количество раствора железа, как указано в табл. 1, и по 10 см³ раствора хлористого калия.

Таблица 1

Массовая доля железа, %	Объем раствора железа, см³	
	Масса навески пробы, г	
	1,0	0,5
От 5 до 10	7,5	3,8
Св. 10 „ 20	15,0	7,5
„ 20 „ 30	25,0	12,5
„ 30 „ 40	35,0	17,5
„ 40 „ 50	45,0	22,5
„ 50 „ 60	55,0	27,5
„ 60 „ 70	65,0	32,5
„ 70 „ 80	75,0	37,5
„ 80 „ 85	83,0	41,5

Затем в шесть из семи колб приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 и 0,006 г хрома; раствор седьмой мерной колбы служит для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов. Растворы доливают до меток водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию, как указано в п. 2.3.1.

Градуировочный график строят по найденным значениям абсорбции растворов для соответствующих количеств хрома, за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,1 до 0,25	0,025
Св. 0,25 „ 0,5	0,035
„ 0,5 „ 1,0	0,05

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении дифенилкарбазида шестивалентным хромом в сернокислотной среде с образованием окрашенного в красно-фиолетовый цвет комплексного соединения. Железо, марганец и другие элементы, мешающие определению, отделяют осаждением углекислым натрием.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1, 1 : 4 и 1 : 20.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75 0,25%-ный раствор.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, 25%-ный свежеприготовленный раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, 20%-ный раствор.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, 10%-ный раствор: 100 г квасцов растворяют в 1 дм³ серной кислоты (1 : 20).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 1%-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Дифенилкарбазид по ГОСТ 5859—78, свежеприготовленный 0,1%-ный спиртовой раствор: 0,1 г реактива растворяют без нагревания в 10 см³ уксусной кислоты, приливают 90 см³ этилового спирта и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, стандартный раствор: 0,2829 г перекристаллизованного и высушенного при 180°С двухромовокислого калия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

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

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой 0,2 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают осторожно 5 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения навески и еще 5 см³ в избыток.

Чашку помещают на плиту и выпаривают раствор до 5 см³, после чего приливают 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серного ангидрида. Стенки чашки обмывают небольшим количеством воды и снова выпаривают раствор до выделения паров серного ангидрида, которым дают выделяться 3—5 мин.

После охлаждения в чашку приливают 30 см³ воды и растворяют соли при нагревании. Затем содержимое чашки переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют раствор горячей водой до 100—150 см³, приливают 3 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до кипения и осторожно приливают 10 см³ раствора надсернокислого аммония. Раствор умеренно кипятят до полного окисления хрома и разложения надсернокислого аммония, после чего охлаждают до 50—60°С и осторожно приливают 30 см³ раствора углекислого натрия до выпадения осадка гидроокиси металлов. Охлажденный раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор отфильтровывают через сухой быстрофильтрующий фильтр, отбирают 5 см³ аликвотной части раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 3,3 см³ серной кислоты, разбавленной 1 : 4, 5 см³ раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при $\lambda_{опт}=530$ нм или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта на загрязнение реактивов, проведенного через весь ход анализа.

Содержание хрома находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартными образцами, близкими по составу к анализируемой пробе и проведенными через все стадии анализа.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В пять колб вместимостью 250 см³ каждая помещают 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора двухромовокислого калия, что соответствует 0,00020, 0,00030, 0,00040, 0,00050 и 0,00060 г хрома. Растворы разбавляют водой до 20 см³, прибавляют по 4 см³ раствора железоаммонийных квасцов и осторожно приливают по 25 см³ раствора углекислого натрия. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Далее анализ проводят как указано в п. 3.3.

В качестве раствора сравнения используют раствор шестой колбы, куда помещены все реактивы, за исключением стандартного раствора двухромовокислого калия.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю хрома (X_1) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

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

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

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

3.4.2. Массовую долю хрома (X_2) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C \cdot (D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где C — массовая доля хрома в стандартном образце, %;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D — оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактива.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

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

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Прибор для потенциометрического титрования с электродами: индикаторным — платиновым и сравнительным вольфрамовым (или хлорсеребряным, или каломельным).

Мешалка магнитная или механическая с максимальной частотой вращения 300 об/мин.

Проволока вольфрамовая по ГОСТ 18903—73.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1 и 5 : 95.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь серной и ортофосфорной кислот: к 600 см³ воды приливают 320 см³ серной кислоты, 80 см³ ортофосфорной кислоты и перемешивают.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478—75, 25%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,25%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 5%-ный раствор.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77, 1%-ный раствор.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный: 100 г двухромовокислого калия растворяют в 150 см³ кипящей воды и, при энергичном перемешивании, выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку. После охлаждения кристаллы отфильтровывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат в течение 2—3 ч при (105±5)°С, измельчают и высушивают в сушильном шкафу при (190±10)°С до постоянной массы.

Калий двухромовокислый, стандартный раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/дм³: 1,7161 г. перекристаллизованного двухромовокислого калия растворяют в 300 см³ воды, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе двухромовокислого калия равна 0,000607 г/см³.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, свежеприготовленный раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/дм³; 13,73 г соли Мора растворяют в 800 см³ серной кислоты (5 : 95), после чего переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают серной кислотой той же концентрации до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа или по раствору бихромата калия. Для этого в стакан вместимостью 500—600 см³ приливают из бюретки 20 см³ стандартного раствора бихромата калия, 100 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, 150 см³ воды и титруют раствор потенциометрическим методом, как указано в п. 4.3.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ хрома, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100},$$

где C — массовая доля хрома в стандартном образце, %;

m — масса навески, г;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (C_2), установленную по бихромату калия и выраженную в г/см³ хрома, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{V \cdot C_1}{V_1},$$

где V — объем раствора двухромовокислого калия, взятый на титрование, см³;

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

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

4.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция массой 2 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 25 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно по каплям 15 см³ азотной кислоты. Затем содержимое чашки нагревают до полного разложения навески. После растворения прибавляют 25 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения слабых паров серной кислоты.

Чашку охлаждают, обмывают стенки водой и снова выпаривают до выделения слабых паров серной кислоты. Чашку снова охлаждают, соли растворяют при нагревании в 50—60 см³ воды и переносят раствор в стакан вместимостью 500 см³. Разбавляют раствор до 250 см³ водой, прибавляют 5 см³ ортофосфорной кислоты, 5 см³ серной кислоты (1 : 1) и 10 см³ раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают до кипения, прибавляют 20 см³ раствора надсернокислого аммония, выдерживают на теплом месте без нагревания в течение 10 мин, а затем кипятят до разрушения персульфата. При отсутствии марганца в ферросилиции полноту окисления хрома контролируют прибавлением 2—3 капель раствора сернокислого марганца. После окисления хрома к раствору прибавляют 10 см³ раствора хлористого натрия и кипятят до восстановления марганцевой кислоты и приобретения раствором чистой желтой окраски.

Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 60 см³ серной кислоты, разбавленной 1 : 1, стакан помещают на столик потенциометрической установки, включают мешалку и титруют раствором соли Мора до резкого отклонения стрелки милливольтметра.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю хрома (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в г/см^3 хрома;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3;

m — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 13230.6—81 Ферросилиций. Методы определения хрома

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

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

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

Пункт 2.2. Четвертый абзац. Заменить значение: 1:9 на 1:1;

шестой абзац. Исключить слова: «не содержащее хром».

Пункты 2.3.1, 3.3.1, 4.3 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункт 2.3.1. Заменить значение: 20 $см^3$ на 3 $см^3$.

Пункт 2.4.2. изложить в новой редакции (кроме табл. 2): «2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

Пункт 3.2. Заменить слова: «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 $г/дм^3$», «25 %-ный раствор свежеприготовленный» на «раствор с массовой концентрацией 250 $г/дм^3$, свежеприготовленный», «20 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$», «10 %-ный раствор»

(Продолжение см. с. 48)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.6—81)

на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³», «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³», «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³»;

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

Пункт 3.3.1. Четвертый абзац. Заменить значение: 3,3 на 3,0.

Пункт 3.4.2. Формулу изложить в новой редакции:

$$X_2 = \frac{C \cdot D}{D_1} \ ;$$

экспликация. Исключить слова: «D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов».

Пункты 3.4.3, 4.4.2 изложить в новой редакции: «Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

Пункт 4.2. Заменить слова: «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³», «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³» «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 50 [illegible] раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³».

(ИУС № 5 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru