Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ

Метод определения хрома

Aluminium.
Method for determination of chromium

ГОСТ 12697.5—77

Взамен ГОСТ 12701—67 в части разд. 2

МКС 77.120.10
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 27.09.77 № 2315 дата введения установлена

01.01.79

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

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения хрома в алюминии (при массовой доле хрома от 0,0002 до 0,1%).

Метод основан на окислении хрома марганцовокислым калием или надсернокислым аммонием в присутствии катализатора до шестивалентного состояния и образовании в кислой среде растворимого соединения фиолетового цвета с дифенилкарбазидом.

Метод предусматривает два варианта проведения анализа без экстракции и с экстракцией хрома.

Окрашенный раствор фотометрируют при $\lambda = 546$ нм.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 12697.1—77 и ГОСТ 25086—87.

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-16, СФ-26 или аналогичного типа.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, растворы 2 и 4 моль/дм^3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80, разбавленная 1 : 10.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77, раствор с массовой долей 0,01%.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор с массовой долей 1%.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 20%. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1%.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 0,1 г/дм^3.

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в ноябре 1981 г., ноябре 1985 г., мае 1988 г. (ИУС 1—82, 2—86, 8—88).

gost.e-ecolog.ru

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 0,02 моль/дм^3.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, свежеприготовленный раствор с массовой долей 10 %.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069—2001.

Раствор алюминия 20 и 25 г/дм^3; готовят следующим образом: 2,0 или 2,5 г алюминия растворяют в 50 см^3 гидроксида натрия при нагревании, после охлаждения переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Мочевина по ГОСТ 6691—77.

Ацетон по ГОСТ 2603—79. Если необходимо, ацетон подвергают предварительно перегонке при 56 °С.

Дифенилкарбазид по НД, свежеприготовленные растворы с массовой долей 0,1 и 0,25% в ацетоне. Раствор, окрашенный в бурый цвет, для анализа непригоден. В случае проведения анализа с экстракцией раствор дифенилкарбазида применяют охлажденным до 5—10°С.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, растворы 0,5 и 6 моль/дм^3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь кислот: в стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 200 см^3 концентрированной соляной кислоты, 200 см^3 концентрированной азотной кислоты и 400 см^3 воды. При постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 120 см^3 концентрированной серной кислоты. После охлаждения смесь переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Аммония гексоцеронитрат $[(NH_4)_2Ce(No_3)_6]$, раствор 0,02 моль/дм^3 по церию и 1моль/дм^3 по серной кислоте.

2,19 г гексоцеронитрата аммония растворяют в небольшом количестве воды и добавляют 25 см^3 4 моль/дм^3 раствора серной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Метилизобутилкетон (МИБК) очищают следующим образом: в делительную воронку вместимостью 1000 см^3 помещают 250 см^3 МИБК, предварительно охлажденного до 5—10°С, добавляют 250 см^3 0,5 моль/дм^3 соляной кислоты такой же температуры, осторожно встряхивают в течение 1 мин и оставляют до расслоения фаз. Затем водную фазу сливают и отбрасывают. Очищенный МИБК сохраняют в сосуде с притертой пробкой.

Реактив применяют охлажденным до 5—10°С.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор с массовой долей 2%.

Растворы хрома стандартные.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,1414 г предварительно высушенного при 150°С двухромовокислого калия растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг хрома (Cr).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 10 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,002 мг хрома (Cr).

Раствор В; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 50 см^3 раствора Б в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит 0,001 мг хрома.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Проведение анализа без экстракции

3.1. Навеску алюминия массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 раствора гидроксида натрия, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. После охлаждения обмывают стекло и стенки стакана водой и приливают 4 моль/дм^3 раствора серной кислоты в количестве, необходимом для перевода 0,25 г алюминия в сернокислый (3,5 см^3), для создания кислотности 0,1 моль/дм^3 в объеме 50 см^3 (1,3 см^3) и для нейтрализации гидроксида натрия.

Расход кислоты на нейтрализацию гидроксида натрия устанавливают титрованием 5 см³ раствора гидроксида натрия 4 моль/дм³ раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого. Содержимое стакана нагревают до полного растворения гидроксида алюминия.

В зависимости от массовой доли хрома проводят определение из всей навески или переводя раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³. В последнем случае для анализа отбирают аликвотную часть раствора 5—10 см³ и разбавляют раствор до 25 см³ 0,25 моль/дм³ раствором серной кислоты.

Затем хром окисляют марганцовокислым калием или персульфатом аммония в присутствии азотнокислого серебра.

При окислении хрома марганцовокислым калием добавляют его по каплям до появления розовой окраски и нагревают раствор, не доводя до кипения в течение 15 мин. Если во время нагревания розовая окраска исчезнет, то добавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до ее появления.

При окислении хрома персульфатом аммония к раствору прибавляют 2 капли раствора сернокислого марганца, 1 см³ раствора азотистокислого серебра и нагревают раствор до кипения. В стакан помещают несколько бусинок для равномерного кипения раствора. Добавляют 5 см³ персульфата аммония, перемешивают раствор, накрывают стакан часовым стеклом и кипятят раствор на песчаной бане в течение 10 мин для разрушения избытка персульфата аммония. При этом должна появиться розовая окраска марганцовой кислоты, что является признаком полного окисления хрома.

После окисления хрома тем или иным способом для удаления избытка марганцовой кислоты добавляют в горячий раствор по каплям раствор азотистокислого натрия до обесцвечивания раствора. Для удаления избытка азотистокислого натрия можно добавить 0,5 г мочевины.

После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 3 см³ ортофосфорной кислоты, 3 см³ раствора дифенилкарбазида с массовой долей 0,25%, доливают до метки водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волн 546 нм. При соотношении ванадия к хрому не более 10:1 измерение можно проводить через 3 мин.

Раствором сравнения служит вода.

Одновременно проводят контрольный опыт. Для этого в стакан вместимостью 100 см³ помещают 4 моль/дм³ раствора серной кислоты в количестве на 3,5 см³ меньше, чем для испытуемого раствора и осторожно вливают 5 см³ раствора гидроксида натрия и проводят анализ, как указано в п. 3.1.1.

Массу хрома определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

При проведении анализа не допускается мыть используемую посуду хромовой смесью.

3.2. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью по 100 см³ помещают 10 см³ раствора алюминия концентрации 25 г/дм³, приливают из микробюретки 0; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 10 см³ раствора Б, что соответствует 0; 0,002; 0,004; 0,008; 0,012; 0,016; 0,020; 0,025 мг хрома, добавляют необходимое количество 4 моль/дм³ серной кислоты, нагревают до растворения гидроксида алюминия, охлаждают и добавляют 3 см³ ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:10, проводят анализ, как указано в п. 3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который хром не добавлялся. По полученным значениям оптических плотностей и известным массам хрома строят градуировочный график.

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).**

3.3. Проведение анализа с экстракцией

3.3.1. 1 г пробы растворяют в 50 см³ смеси кислот, добавляя ее небольшими порциями в стакан вместимостью 250 см³, покрытый часовым стеклом.

При растворении алюминия особой чистоты для ускорения растворения перед прибавлением смеси кислот в стакан помещают 1 см³ раствора хлористого никеля.

После прекращения реакции часовое стекло и стенки стакана смывают небольшим количеством воды, затем раствор упаривают до появления паров серного ангидрида и продолжают нагревание еще 10 мин. Раствор охлаждают, добавляют 40—60 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Если из раствора выпадает осадок кремниевой кислоты, то раствор фильтруют через фильтр средней плотности, стакан и осадок промывают несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют фильтр с осадком и затем прокаливают при температуре 1000° С в течение 20 мин.

После охлаждения в тигель добавляют две капли серной кислоты, 2 см³ азотной кислоты, 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. После охлаждения содержимое тигля растворяют в небольшом количестве горячей воды с добавлением нескольких капель 4 моль/дм³ раствора серной кислоты. Раствор объединяют с основным фильтратом и упаривают до объема 50—60 см³, затем охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора пробы, а также количество раствора алюминия концентрации 20 г/дм³ отбирают согласно табл. 1 и помещают в стакан вместимостью 100 см³ с меткой на уровне 30 см³.

Таблица 1

Массовая доля хрома, %	Объем аликвотной, части раствора пробы, см³	Объем раствора алюминия, см³	Вместимость колбы, см³
От 0,0002 до 0,005	20	—	20
Св. 0,005 » 0,05	10	5	50
» 0,05 » 0,1	5	7,5	50

К раствору добавляют 2,0 см³ раствора гексацеронитрата аммония и разбавляют водой до 30 см³. После перемешивания раствор накрывают часовым стеклом и нагревают на кипящей водяной бане в течение 25 мин, поддерживая объем раствора добавлением воды. Затем раствор охлаждают до 5—10° С.

Раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см³ с меткой на уровне 45 см³, обмывают стакан водой температурой 5—10° С. Объем раствора доливают водой до метки. Затем в воронку добавляют 4,5 см³ 6 моль/дм³ раствора соляной кислоты, раствор перемешивают, добавляют 25 см³ МИБК и встряхивают в течение 1 мин. После расслоения водную фазу переносят в другую делительную воронку вместимостью 100 см³, добавляют 25 см³ МИБК и вновь встряхивают 1 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают, а органические фазы объединяют в первой делительной воронке. Дают раствору отстояться и водную фазу отбрасывают. К органической фазе добавляют 25 см³ 0,5 моль/дм³ раствора соляной кислоты, встряхивают 5 с и после расслоения водную фазу отбрасывают.

При массовой доле хрома от 0,0002 до 0,005 % производят реэкстракцию водой, добавляя один раз 10 см³ и дважды 5 см³ воды и встряхивая каждый раз по 30 с. Водные фазы собирают в мерную колбу вместимостью 25 см³.

При массовой доле хрома от 0,005 до 0,1 % производят реэкстракцию хрома из органической фазы водой, трижды добавляя по 15 см³ и встряхивая по 30 с. Водные фазы собирают в мерную колбу вместимостью 50 см³.

В мерную колбу вместимостью 25 см³ добавляют 1,3 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты и после перемешивания 0,5 см³ раствора дифенилкарбазида с массовой долей 1 % в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 2,5 см³ 2 моль/дм³ раствора серной кислоты и после перемешивания 1 см³ раствора дифенилкарбазида с массовой долей 1%. Раствор в колбах доливают до метки водой и перемешивают.

Через 10 мин после добавления дифенилкарбазида измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 546 нм.

Раствором сравнения служит вода.

Раствор контрольного опыта готовят как раствор, не содержащий хрома при построении градуировочного графика.

При проведении анализа не допускается мыть используемую посуду хромовой смесью.

3.3.2. Для построения градуировочного графика при массовой доле хрома от 0,0002 до 0,005 % в стаканы вместимостью по 100 см³ с меткой на уровне 30 см³ помещают по 10 см³ раствора алюминия концентрации 20 г/дм³, приливают из микробюретки 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10 см³ раствора В, что соответствует 0; 0,0005; 0,001; 0,0025; 0,005, 0,10 мг хрома.

Для построения градуировочного графика при массовой доле хрома от 0,005 до 0,1 % в стаканы вместимостью по 100 см³ с меткой на уровне 30 см³ помещают по 10 см³ раствора алюминия концент-

рации 20 г/дм^3, приливают из микробюретки 0; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 см^3 раствора Б, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,05; 0,06 мг хрома.

К растворам в стаканах добавляют по 2 см^3 раствора гексацеронитрата аммония, разбавляют водой до 30 см^3 и далее поступают как указано в п. 3.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который хром не добавлялся.

По полученным значениям оптических плотностей и известным массам хрома строят градуировочный график.

3.3.1—3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m_1 \cdot 1000},$$

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

V — общий объем раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m_1 — масса навески алюминия, г.

4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Допустимое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,0002 до 0,0005 включ.	40	60
Св. 0,0005 » 0,001 »	30	45
» 0,001 » 0,005 »	20	30
» 0,005 » 0,01 »	10	15
» 0,01 » 0,1 »	5	7

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

gost.e-ecolog.ru