ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ

ГОСТ 12357—84

Издание официальное

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

РАЗРАБОТАН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Н. П. Лякишев, В. Т. Абабков, С. М. Новокщенова, М. С. Дымова, Н. А. Панарина, Т. Ф. Рыбина, Е. Д. Шувалова, Н. Д. Заюкова, Н. Н. Алексеева

ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

Член Коллегии **В. Г. Антипин**

УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 января 1984 г. № 233

УДК 669.15-194:546.621.06:006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения алюминия

Steels alloyed and highalloyed. Methods for the, determination of aluminium

ГОСТ 12357—84

Взамен ГОСТ 12357—66 кроме общих указаний

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 января 1984 г. № 233 срок действия установлен

с 01.01.85
до 01.01.90

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения алюминия:

фотометрический с отделением 8-оксихинолином и купферроном при массовой доле алюминия от 0,01 до 0,20%;

фотометрический с отделением гидроокисью натрия при массовой доле алюминия от 0,01 до 0,20%;

атомно-абсорбционный с электротермическим нагреванием при массовой доле алюминия от 0,01 до 0,20%;

титриметрический при массовой доле алюминия от 0,20 до 7,0%;

атомно-абсорбционный с атомизацией в пламени при массовой доле алюминия от 0,20 до 7,0%;

гравиметрический при массовой доле алюминия от 0,20 до 7,0%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20560—81.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1984

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ОТДЕЛЕНИЕМ 8-ОКСИХИНОЛИНОМ И КУПФЕРРОНОМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенных комплексных соединений алюминия с хромазуролом S при pH (5,7±0,1) и с алюминоном при pH (4,9±0,2).

Хром отгоняют в виде хлористого хромила. Алюминий отделяют от никеля, кобальта, вольфрама, марганца и других элементов соосаждением его оксихинолината фенолфталеином в аммиачной среде в присутствии маскирующих веществ. Ванадий, титан, ниобий и цирконий удаляют экстракцией их купферронатов хлороформом.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78.

Кислота хлорная, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1 : 1.

Кислота щавелевая, ос. ч., насыщенный раствор.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Аммиак водный, ос. ч.

Унитиол фармакопейный, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³; готовят перед употреблением.

Кислота уксусная по ГОСТ 18270—72 и разбавленная 17 : 3; раствор с молярной концентрацией 2 моль/дм³ : 118 см³ уксусной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доливают водой до метки.

8-оксихинолин по ГОСТ 5847—76, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³ в уксусной кислоте (17 : 3); готовят перед употреблением.

Спирт этиловый по ГОСТ 5962—67 или ГОСТ 18300—72.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, раствор в этиловом спирте с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Промывная жидкость: к 1 дм³ воды добавляют 2—3 см³ раствора 8-оксихинолина, 2—3 см³ раствора фенолфталеина и затем приливают аммиак до окрашивания раствора в малиновый цвет.

Кислота фтористоводородная, ос. ч.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

N-нитрозо-N-фенилгидроксиламин аммонийная соль (купферрон) по ГОСТ 5857—79, раствор с массовой концентрацией 60 г/дм³; готовят перед употреблением.

Хлороформ по ГОСТ 20015—74.

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—76, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3; готовят перед употреблением.

Хромазурол S, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм^3; раствор годен к употреблению в течение недели.

Натрий уксуснокислый 3-водный, ос. ч., раствор с массовой концентрацией 272 г/дм^3.

Буферный раствор с pH 5,8: в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 41 см^3 раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 и доливают до метки раствором уксуснокислого натрия. pH буферного раствора контролируют pH-метром.

Буферный раствор с pH 4,9: в мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 208 см^3 раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 2 моль/дм^3 и доливают до метки раствором уксуснокислого натрия. pH буферного раствора контролируют pH-метром.

Алюминон по ГОСТ 9859—74, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм^3; готовят за сутки до употребления; годен к употреблению в течение двух недель.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79 с массовой долей не более 0,001% алюминия.

Алюминий марки А999, А995, А97 или А95 по ГОСТ 11069—74.

Стандартные растворы алюминия.

Раствор А с массовой концентрацией алюминия 0,001 г/см^3: 1.0 г алюминия растворяют в 100 см^3 соляной кислоты (1 : 1), прибавляют азотную кислоту до прекращения вспенивания. Раствор кипятят, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией алюминия 0,0001 г/см^3: 10 см^3 стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор В с массовой концентрацией алюминия 0,00002 г/см^3: 20 см^3 стандартного раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску массой 0,2 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 250—300 см^3 и растворяют при нагревании в 15—20 см^3 соляной кислоты. Для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов алюминием навеску карбонильного железа проводят через все стадии анализа. Прибавляют 2—3 см^3 азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески. Допускается растворение в 30—40 см^3 смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. К раствору прибавляют 30 см^3 хлорной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до появления обильных паров хлорной кислоты и окисления хрома. Приоткрывая

стекло, прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хромила. Выпаривание до паров хлорной кислоты и отгонку хрома повторяют многократно до прекращения выделения паров хлористого хромила. Раствор выпаривают досуха, к сухому остатку прибавляют 3 см³ соляной кислоты и растворяют соли. Приливают 20 см³ раствора щавелевой кислоты, 20 см³ раствора трилона Б и 100—130 см³ воды. К раствору приливают аммиак до появления осадка гидроокисей или до pH (8,5±0,2) (контроль pH-метром) и еще 10 см³ аммиака. Добавляют 15 см³ раствора унитиола, 4 см³ раствора 8-оксихинолина, 2 см³ раствора фенолфталеина. Осадок сразу отфильтровывают на два фильтра «белая лента» и промывают 8—10 раз промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 800—900°С в течение 30 мин. К остатку добавляют 5—7 капель серной кислоты (1 : 1) и 1—5 см³ фтористоводородной кислоты и отгоняют кремний при нагревании. Остаток высушивают на плите и прокаливают при 700—800°С в течение 2—3 мин. Добавляют 1 г калия пиросернокислого и сплавляют в муфельной печи при 700—800°С. Плав растворяют в воде. Раствор переливают в кварцевый стакан, добавляют 5 см³ серной кислоты (1 : 1), 1—2 капли раствора калия марганцовокислого и разбавляют водой до 50—60 см³. Стакан с раствором охлаждают до температуры (5—10)°С. Раствор переливают в экстракционную воронку, добавляют к нему 10 см³ охлажденного до (5—10)°С раствора купферрона, через 5 мин добавляют 20 см³ хлороформа и перемешивают в течение 1 мин. После разделения фаз органический слой (внизу) отбрасывают. Экстракцию с 20 см³ хлороформа проводят еще 1—2 раза, добиваясь обесцвечивания органического слоя. При второй и третьей экстракции фазы перемешивают по 30 с.

Водную фазу переливают в кварцевый стакан, упаривают до объема 3—5 см³, приливают 1—2 см³ серной кислоты и 3—5 см³ азотной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и разрушают при нагревании органические остатки. При появлении густых паров серной кислоты по каплям осторожно приливают азотную кислоту. Операцию повторяют до полного разрушения органических остатков. Раствор упаривают до появления паров серной кислоты, обмывают стенки стакана 1—2 см³ воды и упаривают раствор до объема 0,5 см³, охлаждают и приливают 20—30 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Для выполнения фотометрической реакции алюминия с хромазуролом S аликвотную порцию 5 см³ при массовой доле алюминия не более 0,05% и 2 см³ при массовой доле алюминия свыше 0,05% помещают в стакан вместимостью 50—100 см³, приливают 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 5 см³ раствора хромазуро-

ла S, 5 см³ буферного раствора (pH 5,8) и добавляют аммиак до pH (5,7±0,1) (контроль pH-метром). Допускается добавление аммиака до pH (5,7±0,1) перед прибавлением буферного раствора. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 545 нм относительно раствора сравнения. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50 см³ добавляют 5 см³ хромазурола S, 5 см³ буферного раствора (pH 5,8), доливают водой до метки и перемешивают.

Для выполнения фотометрической реакции с алюминоном аликвотную порцию 10 см³ при массовой доле алюминия менее 0,05% и 2 см³ при массовой доле алюминия свыше 0,05% помещают в стакан вместимостью 50—100 см³, добавляют 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, аммиак до pH 3—4 (контроль pH-метром), 2 см³ раствора алюминона, 5 см³ буферного раствора (pH 4,9) и добавляют аммиак до pH (4,9±0,2) (контроль pH-метром). Допускается добавление аммиака до pH (4,9±0,2) перед прибавлением буферного раствора. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 536 нм относительно раствора сравнения. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 50 см³ добавляют 2 см³ раствора алюминона, 5 см³ буферного раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Массу алюминия находят по градуировочному графику.

2.3.2. *Построение градуировочных графиков*

В 10 кварцевых стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают навески карбонильного железа массой 0,2 г. Приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В и 2,5 и 4.0 см³ стандартного раствора Б. К навескам приливают по 15—20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Прибавляют 2—3 см³ азотной кислоты и далее поступают как указано в п. 2.3.1.

По найденным величинам оптической плотности растворов и соответствующим им массам алюминия строят градуировочный график. При этом на ось ординат наносят величину оптической плотности раствора контрольного опыта.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса алюминия в аликвотной части анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, г;

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

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля алюминия, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,007
Св. 0,02 » 0,05 »	0,01
» 0,05 » 0,10 »	0,02
» 0,10 » 0,20 »	0,03
» 0,20 » 0,50 »	0,05
» 0,50 » 1,0 »	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,15
» 2,0 » 5,0 »	0,2
» 5,0 » 7,0 »	0,3

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ОТДЕЛЕНИЕМ ГИДРООКИСЬЮ НАТРИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения алюминия с хромазуролом S и поливиниловым спиртом при pH (6,2±0,4).

Железо, хром, титан и другие элементы отделяют гидроокисью натрия. При массовой доле хрома более 10% его предварительно отгоняют в виде хлористого хромила. Никель, кобальт и марганец отделяют осаждением алюминия уротропином. Влияние ванадия учитывают введением его в растворы для построения градуировочных графиков.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 20.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78 и разбавленная 1 : 1

Кислота хлорная, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная, ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Аммоний хлористый, ос. ч.

Уротропин фармакопейный, растворы с массовой концентрацией 250 и 5 г/дм^3; хранят в полиэтиленовой посуде.

Цинк хлористый по ГОСТ 4529—78, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³: 100 г хлористого цинка растворяют в воде, содержащей 10 см³ соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают

Кислота борная по ГОСТ 9656—75

Натрия гидроокись, ос ч, растворы с массовой концентрацией 200 и 50 г/дм³, хранят в полиэтиленовой посуде

Кислота аскорбиновая по ГОСТ 4815—76 с массовой концентрацией 50 г/дм³, готовят перед употреблением

Мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор с массовой концентрацией 15 г/дм³, готовят перед употреблением

Спирт этиловый по ГОСТ 5962—67 или 18300—72

Хромазурол S, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³ 1 г хромазурола помещают в стакан, смачивают водой и растворяют в 6 см³ азотной кислоты (1 1) Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, содержащую 500 см³ этилового спирта и 200 см³ воды, добавляют 50 см³ раствора мочевины и доливают водой до метки, годен к употреблению в течение двух недель

Спирт поливиниловый по ГОСТ 10779—78, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³

Аммоний уксуснокислый квалификации ос ч, раствор с массовой концентрацией 548 г/дм³

Натрий уксуснокислый 3-водный ос ч, раствор с массовой концентрацией 218 г/дм³, хранят в полиэтиленовой посуде

Буферный раствор с pH (7,1±0,1) 500 см³ раствора аммония уксуснокислого объединяют с 500 см³ раствора натрия уксуснокислого и перемешивают, хранят в полиэтиленовой посуде

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79, с массовой долей не более 0,001% алюминия

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77

Ванадия пятиокись, ос ч

Раствор ванадия с массовой концентрацией 0,001 г/дм³ 1,7851 г пятиокиси ванадия помещают в стакан, приливают 50 см³ серной кислоты, нагревают до растворения навески, осторожно прибавляют 5 см³ азотной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты Раствор охлаждают, добавляют 200—250 см³ воды, перемешивают, фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 1 дм³, фильтр промывают теплой водой, собирая промывную жидкость в ту же колбу К раствору приливают 100 см³ серной кислоты (1 1) Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают

Алюминий марки А999, А995, А97 или А95 по ГОСТ 11069—74

Стандартные растворы алюминия

Раствор А с массовой концентрацией алюминия 0,001 г/см³ 1,0 г алюминия помещают в стакан вместимостью 250—300 см³,

приливают 50 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1), 3—4 капли азотной кислоты и растворяют при нагревании. Прибавляют 100—150 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют 30 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией алюминия 0,00005 г/см³: 5 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску массой 0,5 г при массовой доле алюминия менее 0,05% или 0,25 г при массовой доле алюминия свыше 0,05% помещают в кварцевый стакан вместимостью 200—300 см³ и растворяют при нагревании в 20—25 см³ соляной кислоты.

Для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов алюминием к навеске карбонильного железа добавляют раствор ванадия в количестве, примерно соответствующем содержанию его в анализируемой пробе, проводят смесь через все стадии анализа.

Прибавляют 3—5 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески. Допускается растворение в 30—40 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1.

При массовой доле хрома в анализируемом материале свыше 10% к раствору прибавляют 50 см³ хлорной кислоты. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до появления обильных паров хлорной кислоты и окисления хрома. Приоткрывая стекло, прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хромила. Выпаривание до паров хлорной кислоты и отгонку хрома повторяют многократно до прекращения выделения паров хлористого хромила.

Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислотой повторяют. После охлаждения прибавляют 10 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору прибавляют 30—40 см³ горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на плотный фильтр, содержащий бумажную массу. Осадок на фильтре промывают 2—3 раза горячей соляной кислотой (1 : 20) и 2—3 раза горячей водой. Промывные воды присоединяют к основному фильтрату. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат и озоляют при 600 °С. Осадок в тигле смачивают 2—3 каплями серной кислоты (1 : 1), 1—5 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серной кислоты. К сухому остатку прибавляют 1 г безводного углекислого натрия и сплавляют при

1000 °С в течение 10 мин. Плав растворяют в 10—20 см³ горячей воды и присоединяют к основному фильтрату.

При массовой доле никеля и кобальта в сумме свыше 15%, марганца свыше 2% проводят операцию их отделения осаждением алюминия уротропином. Для этого раствор выпаривают до объема 150 см³, охлаждают и прибавляют аммиак до pH 2,5—3,0 (контроль pH-метром или универсальной индикаторной бумагой), прибавляют 2 г хлористого аммония и 20—25 см³ раствора уротропина (250 г/дм³). Содержимое стакана нагревают до 90°С избегая кипения, затем выдерживают на теплой плите в течение 15—20 мин до коагуляции осадка. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Осадок на фильтре промывают 10—12 раз теплым раствором уротропина (5 г/дм³) и растворяют в 40 см³ соляной кислоты (1 : 1), собирая раствор в стакан, в котором осаждали гидроокиси, фильтр промывают 6—8 раз горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан. Фильтр отбрасывают. Раствор упаривают до объема 10—20 см³, прибавляют 5 см³ раствора хлористого цинка и 0,7 г борной кислоты и нагревают. Горячий раствор осторожно при тщательном перемешивании вливают в кварцевую колбу, содержащую горячий раствор гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³ в количестве 30 см³ при массовой доле алюминия свыше 0,05% и 75 см³ при массовой доле алюминия свыше 0,05%. После охлаждения содержимое колбы переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ или 250 см³ при массовой доле алюминия менее 0,05% или свыше 0,05% соответственно, доливают водой до метки и перемешивают. После отстаивания раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухой кварцевый стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в стакан, содержащий 3 см³ соляной кислоты (1 : 1) и 10 см³ воды. pH раствора должно быть не более 1 (контроль pH-метром). Затем прибавляют 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты и устанавливают pH (1,5± ±0,1), прибавляя небольшими порциями при перемешивании раствор гидроокиси натрия с массовой концентрацией 50 мг/дм³. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют при перемешивании 10 см³ раствора хромазурола S, 5 см³ раствора поливинилового спирта и 20 см³ буферного раствора. Разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 620 нм относительно воды.

Массу алюминия находят по градуировочному графику.

3.3.2. *Построение градуировочных графиков*

3.3.2.1. Для сталей с массовой долей алюминия менее 0,05% в пять кварцевых стаканов помещают навески карбонильного железа массой по 0,5 г, приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора алюминия Б и добавляют раствор ванадия в количествах,

примерно соответствующих содержанию его в навеске анализируемой стали. Затем приливают 20—25 $см^3$ соляной кислоты. Далее поступают как указано в п. 3.3.1. По найденным величинам оптической плотности растворов и соответствующим им содержаниям алюминия строят градуировочные графики. При этом на ось ординат наносят величину оптической плотности раствора контрольного опыта

3.3.2.2. Для сталей с массовой долей алюминия свыше 0,05% в пять кварцевых стаканов помещают навески карбонильного железа массой по 0,25 г, приливают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 $см^3$ стандартного раствора алюминия Б. Далее поступают как указано в п. 3.3.2.1.

3.4. Обработка результатов — по п. 2.4.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКИМ НАГРЕВАНИЕМ

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении величин поглощения излучения свободными атомами алюминия при 309,3 нм, образующимися в результате термической диссоциации соединений алюминия в графитовой кювете.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с графитовой кюветой.

Лампа на алюминий.

Аргон по ГОСТ 10157—79.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 11125—78.

Кислота фтористоводородная, ос. ч.

Кислота серная по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 100.

Кислота щавелевая, ос. ч, насыщенный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79 с массовой долей менее 0,001% алюминия.

Сталь для приготовления градуировочного графика, содержащая алюминий в соответствии с табл. 2, близкая по составу к испытуемой стали, отличающаяся от нее по массовой доле основных макрокомпонентов на ±5%.

Таблица 2

Массовая доля алюминия, %	Масса навески пробы, г	Массовая доля алюминия в стали для градуировочного графика, %, не более
От 0,01 до 0,05 включ.	0,50	0,01
Св. 0,05 » 0,10 »	0,25	0,05
» 0,10 » 0,20 »	0,10	0,10

Алюминий марки А999, А995, А97 или А95 по ГОСТ 11069—74.

Стандартные растворы алюминия.

Раствор А с массовой концентрацией алюминия 0,001 г/см³: 1,0 г алюминия помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты (1 : 1), 2—3 см³ азотной кислоты и растворяют при нагревании. Охлаждают, прибавляют 50 см³ раствора серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и повторяют операцию выпаривания. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, содержащую 50 см³ раствора серной кислоты (1 : 1). Разбавляют водой, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией алюминия 0,00005 г/см³: 5 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ серной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску массой в зависимости от массовой доли алюминия в стали в соответствии с табл. 2 помещают в кварцевый стакан, приливают 20—30 см³ соляной кислоты, накрывают стакан и растворяют в течение 30—40 мин при нагревании. Для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов алюминием навеску карбонильного железа проводят через все стадии анализа. Затем добавляют 4—5 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного разложения навески.

Допускается растворение в 30—40 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1. К охлажденному раствору добавляют 10 см³ серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают. К раствору стали, не содержащей вольфрам или ниобий, приливают 50—70 см³ горячей воды; к раствору стали, содержащей вольфрам или ниобий, приливают 50 см³ раствора щавелевой кислоты и 20 см³ воды. Раствор нагревают до растворения выпавших солей и отфильтровывают осадок кремневой кислоты на два фильтра «белая лента», собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 250 см³. Фильтр с осадком промывают 10—12 раз разбавленной серной кислотой (1 : 100). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, сушат, озоляют и прокаливают при 800—900°С в течение 30 мин. К остатку добавляют 2—3 капли серной кислоты (1 : 1) и 1—5 см³ фтористоводородной кислоты и отгоняют кремний при нагревании. Остаток высушивают на плите и прокаливают в муфеле при 700—800°С в течение 2—3 мин. Добавляют 1 г калия пиросернокислого (взвешивают на технических весах) и сплавляют в муфельной печи при 700—800°С. Плав растворяют в воде. Раствор присоединяют к основному фильтрату, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают микропипеткой аликвотную часть полученного раствора, равную 0,01 или

0,02 см³ (в соответствии с областью прямолинейной зависимости концентрации алюминия от абсорбции для прибора), вводят его в графитовую кювету, высушивают в течение 30 с при 100°С, проводят термическое разрушение в течение 20 с при 1400°С и атомизацию в течение 8 с при 2700°С. В качестве экранирующего газа используют аргон. Величину поглощения излучения при 309,3 нм фиксируют с помощью регистрирующего устройства. Для измерения отбирают не менее трех аликвотных частей раствора. Кювету промывают введением 0,01—0,02 см³ воды и включением всех стадий нагревания по указанной программе.

Из значения оптической плотности анализируемого раствора вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу алюминия находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В десять кварцевых стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают навески стали для градуировочного графика в соответствии с табл. 2. В девять стаканов приливают последовательно 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 см³ стандартного раствора Б алюминия. Десятый стакан служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы приливают 20—30 см³ соляной кислоты. Далее поступают как указано в п. 4.3.1. Из значения оптической плотности растворов для градуировочного графика вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям концентраций алюминия строят градуировочный график.

Растворы для градуировочного графика хранят в плотно закрытых полиэтиленовых или фторопластовых сосудах в течение 1 мес.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески стали, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 1.

5. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

5.1. Сущность метода

Метод основан на реакции образования комплексного соединения алюминия с трилоном Б в слабокислой среде и последующем титровании избытка трилона Б раствором уксуснокислого цинка.

Конечную точку титрования устанавливают визуально по изменению окраски индикатора ксиленолового оранжевого.

От железа, никеля, хрома и других элементов алюминий предварительно отделяют осаждением фтористым натрием.

5.2. Аппаратура, реактивы, растворы

pH-метр.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 100.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор.

Смесь борной и соляной кислот: к 300 $см^3$ насыщенного при комнатной температуре раствора борной кислоты прибавляют 500 $см^3$ соляной кислоты и 1,2 $дм^3$ воды. Раствор перемешивают.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78.

Аммоний лимоннокислый двузамещенный по ГОСТ 3653—78, раствор с массовой концентрацией 400 $г/дм^3$.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, насыщенный раствор.

Маскирующая смесь: к 1 $дм^3$ раствора двузамещенного лимоннокислого аммония с массовой концентрацией 400 $г/дм^3$ прибавляют 1 $дм^3$ насыщенного при комнатной температуре раствора щавелевокислого аммония и перемешивают.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, раствор с массовой концентрацией 35 и 5 $г/дм^3$.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Индикатор метиловый красный по ГОСТ 5853—51, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$: 0,2 г индикатора растворяют в 60 $см^3$ этанола и добавляют 40 $см^3$ воды.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Индикатор ксиленоловый оранжевый: 0,1 г индикатора растирают в ступке с 10 г хлористого натрия.

Буферный раствор с pH 6,0 : 500 г уксуснокислого аммония растворяют в 1 $дм^3$ воды и прибавляют при постоянном перемешивании ледяную уксусную кислоту до получения pH раствора 6,0. Значение pH раствора проверяют pH-метром. Приготовленный раствор фильтруют.

Алюминий металлический первичный марок А999, А995, А99, А97 по ГОСТ 11069—74.

Стандартный раствор с массовой концентрацией алюминия 0,001 г/см³: 0,1 г металлического алюминия помещают в стакан вместимостью 100—150 см³, прибавляют 20—30 см³ соляной кислоты (1 : 1), 3—4 см³ азотной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании. Раствор охлаждают, добавляют 10 см³ серной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения соли растворяют в 30—40 см³ воды, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Цинк уксуснокислый 2-водный по ГОСТ 5823—78, раствор с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³: 11,0 г уксуснокислого цинка растворяют в 300 см³ воды, затем прибавляют 10 см³ ледяной уксусной кислоты, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Цинк уксуснокислый, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³: 500 см³ раствора уксуснокислого цинка с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³: 18,6 г трилона Б растворяют в 250—300 см³ воды при слабом нагревании. Раствор фильтруют, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают; раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³: 500 см³ раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают по стандартному раствору алюминия. Для этого стандартный раствор алюминия в количестве, соответствующем массе его в навеске анализируемого образца, помещают в стакан или колбу. Далее поступают как указано в п. 5.3.

Допускается массовую концентрацию трилона Б устанавливать по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и массовой доле алюминия к анализируемой пробе.

Массовую концентрацию трилона Б (Т), выраженную в г/см³ алюминия, вычисляют по формуле

$$T=\frac{m}{V-V_1\cdot K},$$

где m — масса алюминия в аликвотной части стандартного раствора, взятого для титрования, г;

V — объем раствора трилона Б, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка трилона Б, см³;

K — коэффициент для пересчета объема уксуснокислого цинка на объем трилона Б.

Для определения значения коэффициента K и учета величины контрольного опыта используют раствор контрольного опыта на реактивы, проведенный через все стадии анализа, как указано в п. 5.3.

Коэффициент K вычисляют по формуле

$$K=\frac{V_2}{V_3},$$

где V_2 — объем раствора трилона Б, взятый для титрования, см³;

V_3 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование трилона Б, см³.

5.3. Проведение анализа

Массу навески стали в зависимости от массовой доли алюминия определяют по табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля алюминия, %	Масса навески стали, г
От 0,20 до 1,5 включ.	1,0
Св. 1,5 » 3,0 »	0,5
» 3,0 » 7,0 »	0,25

Навеску стали помещают в стакан или колбу, прибавляют 25—30 см³ соляной кислоты, 5—10 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения навески. Раствор охлаждают, приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Стакан охлаждают, приливают 80—100 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Если в анализируемой стали содержится вольфрам, ниобий или тантал, соли растворяют в 30 см³ маскирующей смеси и 50—70 см³ воды.

Раствор фильтруют через два фильтра «белая лента». Фильтр с осадком промывают 4—5 раз горячей серной кислотой (1 : 100), собирая фильтрат и промывные воды в стакан вместимостью 350—400 см³. Фильтрат сохраняют (основной раствор), фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900°С.

Тигель с осадком охлаждают, осадок смачивают несколькими каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты или 5—6 капель при наличии в осадке окислов вольфрама и добавляют 3—5 см³ фтористоводородной кислоты.

Содержимое тигля осторожно выпаривают до удаления паров серной кислоты, прокаливают при 800—900°С, охлаждают и остаток сплавляют с 1,0—1,5 г калия — натрия углекислого при 1000—1100°С.

Плав охлаждают, выщелачивают в 40—50 см³ горячей воды и растворяют при нагревании. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента», осадок промывают 4—5 раз серной кислотой (1 : 100), собирая фильтрат и промывные воды в стакан с основным раствором.

Если ранее при растворении солей маскирующую смесь не добавляли, к раствору прибавляют 30 см³ маскирующей смеси и 20—22 см³ аммиака. Раствор перемешивают, охлаждают и добавляют аммиак или серную кислоту (1 : 1) до установления pH 5,9—6,0. Значение pH анализируемого раствора контролируют pH-метром.

К раствору при тщательном перемешивании приливают 80—100 см³ раствора фтористого натрия с массовой концентрацией 35 г/дм³ и в течение 20—25 мин раствор периодически перемешивают. Затем осадок криолита отфильтровывают на два фильтра «синяя лента» и промывают 12—15 раз раствором фтористого натрия с массовой концентрацией 5 г/дм³ до отрицательной реакции на ионы железа в промывных водах.

Осадок растворяют 50—70 см³ кипящей смеси борной и соляной кислот, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан.

К раствору прибавляют 5—7 см³ серной кислоты и выпаривают до начала выделения паров серной кислоты. Затем прибавляют несколько капель азотной кислоты для разрушения органических веществ и раствор вновь выпаривают до паров серной кислоты. Стенки стакана смывают водой и содержимое стакана еще раз выпаривают до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 130—150 см³ воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения раствора прибавляют 2—3 капли индикатора метилового красного и из бюретки приливают 20 см³ раствора трилона Б.

При массовой доле алюминия в стали до 0,5% в анализируемый раствор прибавляют раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ и избыток его титруют раствором уксуснокислого цинка с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³.

При массовой доле алюминия в стали свыше 0,5% прибавляют раствор трилона Б с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ и

избыток его титруют раствором уксуснокислого цинка с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³.

Затем к раствору приливают аммиак до появления желтой окраски, 15 см³ буферного раствора и осторожно кипятят в течение 1—3 мин.

Раствор охлаждают и титруют раствором уксуснокислого цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого до перехода окраски из желтой в красно-малиновую.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю алюминия в процентах (X) вычисляют по формуле

$$X=\frac{(V-KV_1)\cdot T\cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора уксуснокислого цинка, израсходованный на титрование избытка трилона Б, см³;

K — коэффициент пересчета объема уксуснокислого цинка на объем трилона Б;

T — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см³ алюминия;

m — масса навески стали, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля алюминия, %	Абсолютные допускаемые расхождения
От 0,20 до 0,50 включ	0,05
Св. 0,50 » 1,0 »	0,10
» 1,0 » 2,0 »	0,15
» 2,0 » 5,0 »	0,2
» 5,0 » 7,0	0,3

6. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД С АТОМИЗАЦИЕЙ В ПЛАМЕНИ

6.1. Сущность метода

Метод основан на измерении при $\lambda=309{,}3$ нм поглощения резонансного излучения свободными атомами алюминия, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени закись азота—ацетилен.

6.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором.

Лампа с полым катодом для определения алюминия.
Баллон с ацетиленом по ГОСТ 5457—75.
Баллон с закисью азота.
Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 100.
Кислота серная по ГОСТ 4204—77.
Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.
Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—73.
Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.
Алюминий металлический марки А999, А995, А99, А97 по ГОСТ 11069—74.

Стандартный раствор с массовой концентрацией алюминия 0,001 г/см^3: 0,25 г металлического алюминия помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3 и растворяют при умеренном нагревании в 30—40 см^3 соляной кислоты (1 : 1). Осторожно по каплям прибавляют 5—7 см^3 азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Затем приливают 100—150 см^3 горячей воды, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

6.3. Подготовка прибора

Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 309,3 нм. После включения системы подачи газов и зажигания горелки в пламя распыляют воду и устанавливают нулевую точку прибора.

6.4. Проведение анализа

6.4.1. Навеску стали массой 1 г при массовой доле алюминия от 0,20 до 0,50% или 0,5 г при массовой доле алюминия от 0,50 до 3,0%, или 0,25 г при массовой доле алюминия от 3,0 до 7,0% помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3 и растворяют при нагревании в 20—50 см^3 соляной кислоты. Затем осторожно, по каплям, прибавляют 5—10 см^3 азотной кислоты. Раствор выпаривают до влажных солей. Соли растворяют в 5 см^3 соляной кислоты при слабом нагревании, добавляют 40—50 см^3 горячей воды и фильтруют раствор через два фильтра «белая лента» с добавлением фильтробумажной массы. Фильтр с осадком промывают несколько раз горячей соляной кислотой (1 : 100) и два-три раза горячей водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в течение 7—10 мин при 800—900 °С. Тигель охлаждают, прибавляют несколько капель воды, 3—4 капли серной кислоты или 5—6 капель при наличии в осадке окислов вольфрама, ниобия, тантала, 4—5 см^3 фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серной кислоты.

Затем тигель прокаливают в течение 5—7 мин при 800—900°С, охлаждают, добавляют 1—1,5 г углекислого калия-натрия и содержимое тигля сплавляют при 1000—1100°С. После охлаждения плав выщелачивают горячей водой, добавляют 10 см^3 соляной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор присоединяют к первоначальному фильтрату, упаривают до 70—80 см³, охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³.

Допускается другое разбавление растворов таким образом, чтобы окончательная концентрация алюминия находилась в диапазоне, соответствующем прямолинейному участку градуировочного графика.

Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первые две порции фильтрата.

Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Распыляют в пламя раствор контрольного опыта, а затем анализируемые растворы в порядке увеличения концентрации алюминия до получения стабильных показаний для каждого раствора.

Перед введением в пламя каждого анализируемого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки.

Из среднего значения абсорбции каждого из анализируемых растворов вычитают среднее значение абсорбции контрольного опыта.

Содержание алюминия находят по градуировочному графику.

6.4.2. *Построение градуировочного графика при массовой доле алюминия в стали от 0,20 до 0,50%.*

В шесть стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 1 г стали, близкой по составу к анализируемой и содержащей менее 0,01% алюминия.

В пять стаканов последовательно приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора алюминия. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта.

Далее поступают, как указано в п. 6.4.1.

По найденным значениям абсорбции растворов и соответствующим концентрациям алюминия строят градуировочный график.

6.4.3. *Построение градуировочного графика при массовой доле алюминия в стали от 0,50 до 7,0%*

В шесть стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,5 или 0,25 г стали, близкой по составу к анализируемой и с массовой долей алюминия менее 0,01%. В пять стаканов последовательно приливают 2,5; 5,0; 10; 15 и 20 см³ стандартного раствора алюминия. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта.

Далее поступают как указано в п. 6.4.1.

По найденным значениям абсорбции растворов и соответствующим концентрациям алюминия строят градуировочный график.

6.5. Обработка результатов

Массовую долю (X) в процентах вычисляют по формуле

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

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

m_1 — масса навески стали, г.

6.6. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 4.

7. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

7.1. Сущность метода

Метод основан на отделении алюминия от сопутствующих элементов осаждением фтористым натрием, растворении осадка криолита в смеси соляной и борной кислот и осаждении алюминия 8-ортооксихинолином или бензоатом аммония. Осадок прокаливают до получения оксида алюминия и взвешивают.

7.2. Аппаратура, реактивы, растворы

pH-метр.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 100.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

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

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор с массовой концентрацией 200 и 20 г/дм^3.

Аммоний лимоннокислый, двузамещенный по ГОСТ 3653—78, раствор с массовой концентрацией 400 г/дм^3.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, насыщенный раствор.

Маскирующая смесь: к 1 дм^3 раствора двузамещенного лимоннокислого аммония прибавляют 1 дм^3 насыщенного при комнатной температуре раствора щавелевокислого аммония и перемешивают.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, раствор с массовой концентрацией 35 и 5 г/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор.

Смесь борной и соляной кислот: к 300 см^3 насыщенного при комнатной температуре раствора борной кислоты прибавляют 500 см^3 соляной кислоты и 1,2 дм^3 воды. Раствор перемешивают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Индикатор метиловый красный по ГОСТ 5853—75, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³: 0,2 г индикатора растворяют в 60 см³ этанола и добавляют 40 см³ воды.

8-оксихинолин по ГОСТ 5847—76, раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³: 50 г 8-оксихинолина растворяют в 50 см³ уксусной кислоты, прибавляют 950 см³ воды, нагревают при 60°С до растворения, охлаждают и фильтруют.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—78.

Кислота тиогликолевая.

Аммония бензоат, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Промывная жидкость: к 200 см³ раствора бензоата аммония приливают 500 см³ воды и прибавляют уксусную кислоту до pH 4,0—4,5 (по универсальной бумаге).

7.3. Проведение анализа

Массу навески стали в зависимости от массовой доли алюминия определяют по табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля алюминия, %	Масса навески стали, г
От 0,2 до 1,5 включ.	1,0
» 1,5 » 3,0 »	0,5
» 3,0 » 7,0 »	0,25

Навеску стали помещают в стакан или колбу и растворяют при нагревании в 25 см³ соляной кислоты, добавляют 5—10 см³ азотной кислоты до прекращения вспенивания растворов. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, приливают 10—15 см³ серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 80—100 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Если в анализируемой стали содержится ниобий, вольфрам или тантал, соли растворяют в 30 см³ маскирующей смеси и добавляют 50—70 см³ воды.

Раствор фильтруют через два фильтра «белая лента». Фильтр с осадком промывают 4—5 раз горячей серной кислотой (1 : 100), собирая фильтрат и промывные воды в стакан вместимостью 350—400 см³. Фильтрат сохраняют (основной раствор), а фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 800—900°С. Тигель с осадком охлаждают, осадок смачивают несколькими каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты или 5—6 капель при наличии в осадке окислов вольфрама, добавляют 3—5 см³ фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают до удаления паров серной

кислоты, прокаливают при 800—900°С, охлаждают и остаток сплавляют с 1,0—1,5 г углекислого калия-натрия при 1000—1100°С.

Плав выщелачивают в 40—50 $см^3$ горячей воды. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента», осадок промывают 4—5 раз серной кислотой (1 : 100), собирая фильтрат и промывные воды в стакан с основным раствором. Если ранее при растворении солей маскирующую смесь не прибавляли, к раствору добавляют 30 $см^3$ маскирующей смеси, приливают раствор аммиака до установления pH раствора 5,9—6,0, контролируя значение pH раствора pH-метром.

Раствор охлаждают, при перемешивании приливают 80—100 $см^3$ раствора фтористого натрия с массовой концентрацией 35 $г/дм^3$.

Через 20—25 мин осадок криолита отфильтровывают на два фильтра «синяя лента». Осадок промывают 12—15 раз раствором фтористого натрия с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$ до отрицательной реакции на ионы железа в промывных водах. Осадок растворяют в 50—70 $см^3$ кипящей смеси борной и соляной кислот, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан.

Раствор нейтрализуют аммиаком в присутствии индикатора метилового красного до изменения окраски, а затем прибавляют соляную кислоту до появления розовой окраски и избыток ее 5 капель. К раствору прибавляют 10 $см^3$ раствора 8-ортооксихинолина при массовой доле алюминия до 1,0% или 15—25 $см^3$ при массовой доле алюминия свыше 1,0% и 10 $см^3$ раствора уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$.

После перемешивания и появления помутнения раствора прибавляют еще 25 $см^3$ раствора уксуснокислого аммония и 5 $см^3$ аммиака. Раствор перемешивают, нагревают до 60—70°С и оставляют стоять на теплой плите в течение 30 мин. Осадок оксихинолината алюминия отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий немного фильтробумажной массы, и промывают 10—12 раз горячим раствором уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 20 $г/дм^3$. Осадок на фильтре растворяют в горячей соляной кислоте (1 : 1) и хорошо промывают фильтр горячей водой, собирая раствор в стакан, в котором проводилось осаждение. Для более полного отделения алюминия от сопутствующих элементов повторяют осаждение алюминия 8-оксихинолином, как указано выше, или проводят осаждение бензоатом аммония.

Для этого к раствору, объемом 150—200 $см^3$, прибавляют раствор аммиака (1 : 1) до начала выпадения осадка гидроксидов, который растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту (1 : 1). Затем прибавляют 2 г хлористого аммония, 3 $см^3$ ледяной уксусной кислоты, 2 $см^3$ раствора тиогликолевой кислоты и 15 $см^3$ раствора бензоата аммония (частично выделяющаяся бензойная кис-

лота при дальнейшем нагревании переходит в раствор). Затем прибавлением раствора аммиака (1 : 1) или раствора соляной кислоты (1 : 1) доводят pH раствора до значения 4,0—4,5 по универсальной индикаторной бумаге.

Раствор нагревают до кипения, умеренно кипятят в течение 5 мин и оставляют стоять в течение 10—15 мин при 80°С.

Раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Стакан и осадок на фильтре промывают 6—8 раз горячим раствором промывной жидкости. Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы взвешенный платиновый тигель, высушивают, осторожно озоляют и прокаливают при 1000—1100°С до постоянной массы.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

7.4. Обработка результатов

Массовую долю алюминия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}5292}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса тигля с осадком окиси алюминия, г;

m_2 — масса тигля без осадка окиси алюминия, г;

m_3 — масса тигля с осадком, полученным из контрольного опыта, г;

m_4 — масса тигля без осадка контрольного опыта, г;

0,5292 — коэффициент пересчета окиси алюминия на алюминий;

m — масса навески, г.

7.5. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 4.

gost.e-ecolog.ru