УДК 669.715:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения кремния

Aluminium casting and deformable alloys. Methods for determination of silicon

ГОСТ 11739.7—82* (СТ СЭВ 1545—79)

Взамен ГОСТ 11739.7—78

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 6 июля 1982 г. № 2602 срок введения установлен

с 01.07.83

Постановлением Госстандарта СССР от 03.12.87 № 4365 срок действия продлен до 01.07.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,1 до 30 %), фотометрический метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,02 до 0,5 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1545—79.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87.

Разд. 2. **(Исключен, Изм. № 1).**

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ (ОТ 0,1 ДО 30 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в гидроокиси натрия в присутствии перекиси водорода, дегидратации кремниевой кислоты упариванием с серной или хлорной кислотами, прокаливании осадка и взвешивании, удалении кремния в воде тетрафторида кремния. Содержание кремния вычисляют по потере массы.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

** Переиздание (ноябрь 1989 г.) с Изменением № 1, утвержденным в августе 1985 г. (ИУС 11—85)*

gost.e-ecolog.ru

3.2. Реактивы и растворы

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:50 и 2 %-ный раствор.

Смесь кислот, состоящая из 200 см³ азотной кислоты, 100 см³ соляной кислоты (1:1) и 600 см³ серной кислоты (1:1).

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77 и 25 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Желатин по ГОСТ 11293—78, 1 %-ный раствор, свежеприготовленный: 1 г желатина добавляют к 100 см³ воды при 70 °С и при этой температуре растворяют при постоянном перемешивании; готовят перед употреблением.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. При массовой доле кремния от 0,1 до 8 % взвешивают необходимое количество алюминиевого сплава в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Масса навески сплава, г	Масса гидроокиси натрия, г	Объем воды, см³	Объем раствора серной кислоты, см³	Объем раствора хлорной кислоты, см³
От 0,1 до 0,5	3	10	50	60	80
Св. 0,5 » 2,0	2	7	30	40	60
» 2,0 » 5,0	1	5	20	30	45
» 5,0 » 8,0	0,5	5	20	30	45

Навеску сплава и количество гидроокиси натрия в соответствии с табл. 1 помещают в никелевую, серебряную или тефлоновую чашку, накрывают крышкой и помещают на водяную баню для охлаждения. Затем в чашку небольшими порциями отмеряют приведенное в табл. 1 количество воды. После прекращения бурной реакции чашку вынимают из холодильника, крышку и стенки ополаскивают небольшими порциями воды, нагревают до полного растворения, добавляют небольшими порциями 5—15 см³ раствора перекиси водорода и упаривают до сиропообразного состояния. Сиропообразный щелочной раствор разбавляют 100 см³ горячей воды и охлаждают.

3.3.1.1. Кремниевую кислоту выделяют серной или хлорной кислотой.

3.3.1.2. При использовании серной кислоты в стакан вместимостью 400 см³ отбирают количество раствора серной кислоты в соответствии с табл. 1 и 5 см³ азотной кислоты. Щелочной раст-

вор смывают из чашки в стакан, а крышку ополаскивают. Раствор нагревают до растворения солей, затем выпаривают до появления паров серной кислоты и еще 15—20 мин. Остаток в стакане охлаждают, добавляют 200 см³ горячей воды и 20 см³ раствора желатина. Затем нагревают вблизи точки кипения до коагуляции осадка кремниевой кислоты.

3.3.1.3. В случае использования раствора хлорной кислоты в стакан вместимостью 400 см³ отбирают количество хлорной кислоты в соответствии с табл. 1 и 5 см³ азотной кислоты. Щелочной раствор из чашки смывают в стакан. Стенки чашки и крышку ополаскивают раствором хлорной кислоты, а затем водой. Кислый раствор перемешивают до полного растворения осадка. При появлении окрашивания, вызванного двуокисью марганца, добавляют несколько капель раствора перекиси водорода. Раствор осторожно упаривают до выделения густых белых паров хлорной кислоты и продолжают упаривать еще 15—20 мин. К охлажденному остатку добавляют примерно 200 см³ горячей воды и перемешивают до полного растворения солей. При выпадении осадка гидроокиси марганца его восстанавливают раствором перекиси водорода.

3.3.1.4. Прозрачный раствор, полученный по пп. 3.3.1.2 или 3.3.1.3, фильтруют через фильтр средней плотности, затем промывают 2—3 раза раствором соляной кислоты (1:50) и горячей водой до отрицательной реакции на сульфат- или хлорид-ионы.

Фильтр с осадком кремниевой кислоты помещают в предварительно прокаленный при 1000 °С и взвешенный платиновый тигель, высушивают и осторожно без пламени озоляют. Затем прокаливают при 1000 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаленный в платиновом тигле осадок увлажняют 4—5 каплями раствора серной кислоты и добавляют 5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, затем выпаривают досуха. Тигель прокаливают при 1000 °С в течение 10—15 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

3.3.2. При массовой доле кремния свыше 8 % масса навески сплава 0,25 г.

3.3.2.1. Навеску сплава помещают в фарфоровую чашку (при растворении в кислоте) или в никелевый тигель (при щелочном растворении). При щелочном способе массу навески пробы растворяют в 30—50 см³ раствора гидроокиси натрия на холоде в никелевом тигле. По окончании бурного растворения тигель ставят на плиту до полного растворения сплава.

3.3.2.2. При кислотном растворении навеску пробы растворяют в 100 см³ смеси кислот в фарфоровой чашке и после растворения содержимое чашки выпаривают до выделения белых густых паров в течение 5 мин. При щелочном растворении раствор в тигле ки-

пятят 20 мин, охлаждают и переносят в фарфоровую чашку вместимостью 200—250 см³, содержащую 90—100 см³ смеси кислот. Тигель ополаскивают над чашкой три раза горячей водой и два раза соляной кислотой (1:1), раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты в течение 5 мин. Далее ход анализа для кислотного и щелочного разложения одинаковый. Немного охладив, соли в фарфоровой чашке растворяют в 10 см³ соляной кислоты (1:1) и 150 см³ горячей воды при нагревании. Нерастворившийся осадок немедленно фильтруют через фильтр «белая лента» и промывают 10 раз горячим 2 %-ным раствором соляной кислоты и три раза горячей водой. Фильтрат и промывные воды подвергают вторичному выпариванию до появления белых паров. Выпавшие соли растворяют в 150 см³ горячей воды и дополнительно отфильтровывают кремниевую кислоту, оставшуюся в растворе после первого выпаривания. Промытые объединенные осадки вместе с фильтром помещают в платиновый тигель и подсушивают. Затем осторожно озоляют, не давая бумаге воспламениться, прокаливают при 900—1000 °С до постоянной массы в муфельной печи. Прокаленный осадок кремниевой кислоты, загрязненный примесями, обрабатывают фтористоводородной и серной кислотами, для чего приливают в тигель 3—4 капли серной кислоты (1:1) и 5 см³ фтористоводородной кислоты, осторожно выпаривают до полного удаления белых паров и снова прокаливают при 900—1000 °С до постоянной массы.

Одновременно через весь ход анализа проводят контрольный опыт со всеми применяющимися реактивами.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}4675 \cdot 100}{m_2},$$

где m — масса тигля с осадком, г;

m_1 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислоты, г;

0,4675 — пересчетный коэффициент с двуокиси кремния на кремний;

m_2 — масса навески сплава, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,3 до 0,5	0,05
Св. 0,5 » 2,0	0,07
» 2,0 » 5,0	0,10
» 5,0 » 8,0	0,20
» 8,0 » 10,0	0,35
» 10,0 » 30,0	0,45

Разд. 3 (Измененная редакция, Изм. № 1).
Разд. 4 (Исключен, Изм. № 1).

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ (ОТ 0,02 ДО 0,5%)

5.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в гидроокиси натрия в присутствии перекиси водорода, подкислении щелочного раствора азотной и соляной кислотой до значения pH раствора 1,1±0,1, образовании желтого комплексного соединения кремния с молибденовокислым аммонием с последующим восстановлением кремнемолибденовой кислоты аскорбиновой кислотой до молибденовой сини, последующем измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 810 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр со всеми принадлежностями.

pH-метр.

Посуда полиэтиленовая или тефлоновая для приготовления и хранения щелочных растворов.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, плотностью 1,84 г/см³, 8 н. раствор.

Кислота сернистая, насыщенный раствор.

Раствор готовят пропусканием в воду SO_2, до насыщения.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, плотностью 1,40 г/см³, 8 н. раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, плотностью 1,19 г/см³, 4 н. раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 8 н. раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, безводный.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 10 %-ный раствор: к 5 г молибденовокислого аммония, помещенного в полиэтиленовый стакан, добавляют 250 см³ воды и 30 см³ раствора гидроокиси натрия, перемешивают и, при необходимости, слегка нагре-

вают при 40—50 °С до полного растворения. После охлаждения разбавляют водой до объема примерно 350 см³. При необходимости устанавливают pH раствора 7±0,1, добавляя по каплям раствор гидроокиси натрия и проверяя pH-метром. Раствор разбавляют до 400 см³, фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают; раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота винная по ГОСТ 5817—77, 20 %-ный раствор.

Кислота аскорбиновая, 2 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77.

Натрий сернистокислый пиро, 20 %-ный раствор, свежеприготовленный.

1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота, 0,16 %-ный раствор: 0,8 г сернистокислого натрия растворяют в 10 см³ воды, добавляют 0,16 г раствора 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты и 50 см³ раствора натрия сернистокислого пиро. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

Раствор фона: 20 см³ раствора гидроокиси натрия переносят в полиэтиленовый стакан вместимостью 400 см³, приливают 200 см³ воды, подкисляют 34 см³ раствора азотной кислоты и 40 см³ раствора соляной кислоты. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Стандартные растворы кремния

Раствор А: 0,2140 г двуокиси кремния, предварительно измельченной и прокаленной в платиновой чашке при 1000 °С до постоянной массы, сплавляют в платиновом тигле с 2 г углекислого натрия до получения прозрачного плава. Плав после охлаждения выщелачивают водой при нагревании в тефлоновом стакане, раствор смывают водой в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

1 см³ раствора А содержит 0,10 мг кремния.

Раствор Б: 100 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки водой и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,01 мг кремния.

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску сплава массой 0,25 г помещают в никелевую серебряную или тефлоновую чашку вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора гидроокиси натрия, накрывают крышкой и производят растворение. Для улучшения растворения добавляют небольшими порциями 2 см³ раствора перекиси водорода, слегка подогревают, затем крышку смывают небольшим количеством воды и

раствор упаривают до сиропообразного состояния. После охлаждения раствора соли со стенок чашки смывают водой и нагревают до полного их растворения. Щелочной раствор после охлаждения смывают водой в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 12 см³ раствора азотной кислоты, 10 см³ раствора соляной кислоты и 50 см³ воды. В случае прилипания осадка гидроокиси марганца к стенкам чашки добавляют несколько капель раствора сернистой кислоты для его растворения, а стакан ополаскивают.

Кислый раствор разбавляют водой до 150—180 см³ и в течение 15—20 мин нагревают почти до кипения. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от содержания кремния отбирают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и стакан вместимостью 100 см³ аликвотную часть раствора объемом согласно табл. 6 и затем добавляют к обоим заданное количество раствора фона.

Таблица 6

Массовая доля кремния, %	Объем аликвотной части раствора, см³	Объем раствора фона, см³
От 0,02 до 0,20	50	—
Св. 0,2 » 0,3	25	12,5
» 0,3 » 0,5	10	20

5.3.2. Одновременно с приготовлением основного анализируемого раствора проводят контрольный опыт со всеми использованными реактивами с уменьшением количества раствора азотной кислоты на 3,5 см³. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Из раствора контрольного опыта отбирают аликвотную часть объемом, аналогичным объему анализируемого раствора, в мерную колбу вместимостью 100 см³ и стакан вместимостью 100 см³. Затем к обоим растворам добавляют соответствующее количество раствора фона.

5.3.3. Для построения градуировочного графика в семь мерных колб и семь стаканов вместимостью по 100 см³ каждый отбирают по 25 см³ раствора фона, затем в шесть из них 1,0; 3,0; 6,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ раствора Б, что соответствует 0,01; 0,03; 0,06; 0,10; 0,15 и 0,20 мг кремния. В седьмую колбу и седьмой стакан раствор Б не добавляют.

5.3.4. Анализируемые растворы, растворы контрольного опыта и градуировочные растворы, находящиеся в стаканах вмести-

мостью 100 см³, разбавляют водой примерно до 65 см³, добавляют к каждому из них по 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и после перемешивания измеряют pH-метром pH раствора. Если pH отклоняется от 1,0±0,1, то устанавливают pH добавлением по каплям раствором гидроокиси натрия или азотной кислоты. Помечают израсходованные объемы щелочи или кислоты и к растворам в соответствующих мерных колбах добавляют такие же количества.

Объемы растворов в мерных колбах доливают водой до объема примерно 65 см³, добавляют 5 см³ раствора молибденовокислого аммония и перемешивают.

Через 10 мин после добавления раствора молибденовокислого аммония в колбы добавляют по 5 см³ раствора винной кислоты и 15 см³ раствора серной кислоты, перемешивают, затем добавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и 5 см³ раствора аминонафтолсульфоновой кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Через 20 мин, но не позже чем через 60 мин, измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 810 нм. Раствором сравнения служит вода. По полученным значениям оптических плотностей и известным содержаниям кремния строят градуировочный график.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю кремния (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1}{m \cdot V_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса кремния в аликвотной части анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — общий объем анализируемого раствора, см³;

V_2 — объем аликвотной части анализируемого раствора, см³;

m — масса навески сплава, г.

5.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 7.

Таблица 7

Массовая доля кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
Св. 0,02 до 0,1	0,01
Св. 0,1 » 0,3	0,03
» 0,3 » 0,5	0,05

gost.e-ecolog.ru