

ГОСТ 21639.7—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

---

ФЛЮСЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА  
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИСТОГО  
КАЛЬЦИЯ

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,  
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

Минск

## Предисловие

**1 ПОДГОТОВЛЕН** Российской Федерацией — Техническим комитетом ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

**ВНЕСЕН** Техническим секретариатом Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации

**2 ПРИНЯТ** Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 17 февраля 1993 г.

За принятие проголосовали:

| Наименование государства  | Наименование национального органа по стандартизации  |
|---|--|
| Республика Армения<br>Республика Беларусь<br>Республика Казахстан<br>Республика Молдова<br>Российская Федерация<br>Туркменистан<br>Республика Узбекистан<br>Украина | Армгосстандарт<br>Белстандарт<br>Госстандарт Республики Казахстан<br>Молдовастандарт<br>Госстандарт России<br>Туркменгосстандарт<br>Узгосстандарт<br>Госстандарт Украины |

**3 Постановлением** Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 14.06.95 № 302 межгосударственный стандарт ГОСТ 21639.7—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1996 г.

**4 ВЗАМЕН** ГОСТ 21639.7—76

© ИПК Издательство стандартов, 1995

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

СОДЕРЖАНИЕ

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| 1 Область применения . . . . .     | 1 |
| 2 Нормативные ссылки . . . . .     | 1 |
| 3 Общие требования . . . . .       | 2 |
| 4 Пирогидролизный метод . . . . .  | 2 |
| 5 Титриметрический метод . . . . . | 6 |

Флюсы для электрошлакового переплава

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Fluxes for electroslag remelting  
Methods for determination of calcium fluoride

Дата введения 1996—01—01

### 1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает пирогидролизный и титриметрический методы определения фтористого кальция в флюсах для электрошлакового переплава при массовой доле от 8 до 95%.

### 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия
- ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
- ГОСТ 1027—67 Свинец уксуснокислый. Технические условия
- ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 3770—75 Аммоний углекислый. Технические условия
- ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 4470—79 Марганца (IV) окись. Технические условия
- ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия
- ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректифицированный. Технические условия
- ГОСТ 9428—73 Кремний (IV) оксид. Технические условия
- ГОСТ 10216—75 Висмута (III) окись. Технические условия
- ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 21639.0—93 Флюсы для электрошлакового переплава. Общие требования к методам анализа

### 3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 21639.0.

### 4 ПИРОГИДРОЛИЗНЫЙ МЕТОД

#### 4.1 Сущность метода

Метод основан на разложении фтористого кальция водяными парами в трубчатой печи при температуре 1250—1350 °С с катализатором многокомпонентным или окисью алюминия.

Выделяющаяся при пирогидроллизе фтористоводородная кислота поглощается титрованным раствором гидроокиси натрия.

#### 4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для определения массовой доли фтористого кальция (рисунок 1) состоит из баллона с кислородом 1, снабженного редукционным вентилем; промывной склянки для очистки кислорода 2, заполненной раствором гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>; шарообразной трубки 3, заполненной ватой и служащей для улавливания гидроокиси, уносимой кислородом; колбы 4 для получения пара; трубки 5 (из нержавеющей стали или латуни) с внутренним диаметром 1,2—1,5 мм, соединяющейся резиновой пробкой с кварцевой трубкой 6 с внутренним диаметром 20—22 мм, длиной 550 мм; платино-платинородиевой термопары 7, подключенной к автоматическому потенциометру типа КСП-2; фарфоровой лодочки 8 № 2—9 по ГОСТ 9147 (перед применением лодочку прокаливают при рабочей температуре в течение 4—5 мин); двухтрубчатой печи 9 с силитовыми нагревателями, обеспечивающими нагревание до температуры 1350 °С (печь должна иметь наклон 3—4° в сторону приемника); амперметра 10 со шкалой 50А для контроля силы тока нагревателя; холодильника 11; держателя 12; бюретки 13 с автоматическим нулем, склянки 14 с титрованным раствором гидроокиси натрия; поглотительного сосуда 15; магнитной мешалки 16; барботера 17; шлифа М14 18, соединяющего кварцевую трубку с барботером; автотрансформатора 19 типа РНО-250—10.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Висмута (III) окись по ГОСТ 10216.

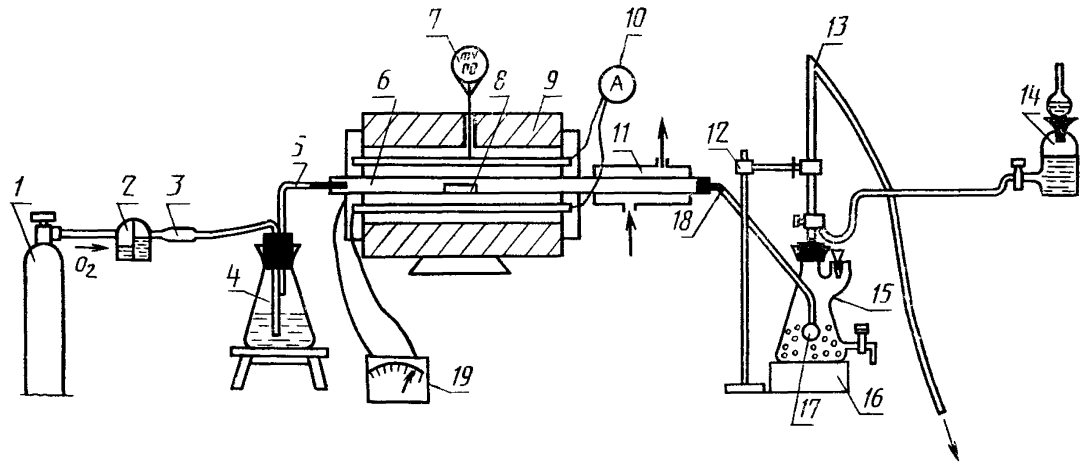


Рисунок 1 — Установка для определения фтористого калия

Вольфрама окись.

Марганца (IV) окись по ГОСТ 4470.

Катализатор многокомпонентный ( $\text{WO}_3:\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{MnO}_2=1:1:0,8$ ).

Алюминия окись.

Индикатор метиловый красный.

Индикатор метиленовый синий (медицинский).

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962 или ГОСТ 18300.

Индикатор смешанный: 0,125 г метилового красного растирают в фарфоровой ступке с 0,083 г метиленового синего, затем растворяют в 100 см<sup>3</sup> этилового спирта. При растворении индикатор растирают в ступке пестиком.

Индикаторная вода: к 1 дм<sup>3</sup> кипяченой воды приливают 2 см<sup>3</sup> смешанного индикатора.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы с молярной концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и массовой концентрацией 200 г/дм<sup>3</sup>.

Массовую концентрацию раствора гидроокиси натрия ( $T$ ), выраженную в г фтора на 1 см<sup>3</sup>, проверяют по соляной кислоте и рассчитывают по формуле

$$T = \frac{18,998 \cdot M}{1000}, \quad (1)$$

где 18,998 — грамм-эквивалент фтора;

$M$  — молярность раствора гидроокиси натрия.

Массовую концентрацию раствора гидроокиси натрия ( $T$ ), выраженную в г фтористого кальция на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{Cm}{(V - V_1) \cdot 100}, \quad (2)$$

где  $C$  — массовая доля фтористого кальция в стандартном образце, %;

$m$  — масса навески стандартного образца, г;

$V$  — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование выделившейся фтористоводородной кислоты, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>.

#### 4.3 Проведение анализа

Навеску флюса массой 0,1—0,2 г (0,1 г — при массовой доле фтористого кальция более 50,0 %) помещают в фарфоровую лодочку, в которую предварительно внесено двукратное количество катализатора и тщательно перемешивают. Лодочку помещают в кварцевую трубку, нагретую до температуры 1250—1350 °С. Труб-

ку быстро закрывают резиновой пробкой с металлическим соплом, через которое пропускают кислород, насыщенный водяным паром со скоростью 2—3 см<sup>3</sup>/с.

Образовавшаяся в процессе пирогидролиза фтористоводородная кислота уносится кислородом с водяным паром через холодильник в приемник.

В приемник предварительно приливают 100—150 см<sup>3</sup> индикаторной воды при массовой доле фтористого кальция до 30 % и 150—250 см<sup>3</sup> при массовой доле фтористого кальция более 30 %. Выделившуюся фтористоводородную кислоту оттитровывают гидроокисью натрия с массовой концентрацией 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до изменения окраски раствора из сиреневой в зеленый цвет. Время гидролиза выбирается экспериментально для каждой установки, с увеличением массовой доли фтористого кальция время гидролиза увеличивается с 10 до 20 мин.

По количеству связанной фтористоводородной кислоты с гидроокисью натрия определяют массовую долю фтористого кальция.

Массовую концентрацию гидроокиси натрия устанавливают по стандартному образцу флюса с соответствующим содержанием фтористого кальция.

#### 4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю фтористого кальция ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T(V - V_1) \cdot 100}{m} \quad (3)$$

где  $T$  — массовая концентрация раствора гидроокиси натрия, выраженная в г фтористого кальция на 1 см<sup>3</sup> раствора;

$V$  — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

Если массовая концентрация гидроокиси натрия выражается в г/см<sup>3</sup> фтора, вводится коэффициент пересчета с фтора на фтористый кальций—2,0547.

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фтористого кальция приведены в таблице 1.



Таблица 1 — Нормативы контроля точности

| Массовая доля фтористого кальция, % | Допускаемые расхождения, %                |  |                                     |                                     |  |
|-------------------------------------|---|--|-------------------------------------|-------------------------------------|--|
|                                     | погрешности результатов анализа, $\Delta$ | двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях $d_k$ | двух параллельных определений $d_2$ | трех параллельных определений $d_3$ | результатов анализов за стандартного образца от аттестованного значения $\delta$ |
| От 8 до 20 включ                    | 0,5                                       | 0,6  | 0,5                                 | 0,6                                 | 0,3  |
| Св. 20 » 50 »                       | 0,8                                       | 1,0  | 0,8                                 | 1,0                                 | 0,5  |
| » 50 » 95 »                         | 1,1                                       | 1,4  | 1,2                                 | 1,4                                 | 0,7  |

## 5 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

### 5.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении ионов фтора в виде фторхлорида свинца. Избыток свинца титруют раствором трилона Б. Пробы флюса переводят в раствор сплавлением их с натрием углекислым в платиновых тиглях. Алюминий отделяют в виде гидроокиси углекислым аммонием.

### 5.2 Реактивы и растворы

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:4.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770.

Метилловый оранжевый индикатор, водный раствор с массовой концентрацией 1 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Натрий хлористый по ГОСТ 4232, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм<sup>3</sup>.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор эриохром черный Т: 0,2 г индикатора растирают с 20 г хлористого калия.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Стандартный раствор 2,21 г фтористого натрия растворяют в 200 см<sup>3</sup> воды и раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора содержит 0,001 г фтора.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм<sup>3</sup>: 25 г уксуснокислого свинца растворяют в 200—300 см<sup>3</sup> воды с добавлением 10 см<sup>3</sup> уксусной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят водой до метки, перемешивают, если раствор мутный — фильтруют.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм<sup>3</sup>: 9,3 г трилона Б растворяют в 250—300 см<sup>3</sup> воды. Раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают следующим образом: 3 г углекислого натрия помещают в платиновый тигель, прибавляют 0,2 г растертой двуокиси кремния, сверху присыпают 0,5 г углекислого натрия, тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфеле при температуре от 950 до 1000 °С в течение 15 мин. Тигель и крышку помещают в стакан вместимостью 250—300 см<sup>3</sup>; приливают 50 см<sup>3</sup> горячей воды, выщелачивают при нагревании. Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают несколько раз водой и приливают 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора фтора, переносят содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой, перемешивают. Раствор фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр средней плотности, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 2—3 капли метилового оранжевого, нейтрализуют азотной кислотой до перехода окраски раствора из красной в оранжевую. Прибавляют 5 г углекислого аммония и кипятят до удаления запаха аммиака, добавляют 20 см<sup>3</sup> горячей воды, отфильтровывают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> через фильтр средней плотности, промывают 8—10 раз горячей водой. Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому азотной кислотой до перехода окраски раствора из оранжевой в красную. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты, 20 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия и из бюретки приливают 30 см<sup>3</sup> уксуснокислого свинца. Раствор перемешивают, нагревают до температуры 60—70 °С, снова перемешивают до выпадения осадка и оставляют на 12 ч. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до метки и перемешивают, затем фильтруют в сухую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> через сухой фильтр. Аликвотную часть раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> винной кислоты, 10 см<sup>3</sup> аммиа-

ка, 0,1 г индикатора эриохром черного  $T$  и титруют избыток свинца раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиренево-фиолетовой в голубую

Массовую концентрацию трилона Б ( $T$ ), выраженную в г фтористого кальция на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{CV \cdot 2,0547}{V_1 - V_2 K}, \quad (4)$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора фтористого натрия, выраженная в г фтора на 1 см<sup>3</sup> раствора, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем стандартного раствора фтористого натрия, см<sup>3</sup>,

2,0547 — коэффициент пересчета фтора на фтористый кальций,

$V_1$  — объем раствора уксуснокислого свинца, взятого с избытком, см<sup>3</sup>,

$V_2$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см<sup>3</sup>;

$K$  — соотношение между объемами растворов уксуснокислого свинца и трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_3}{V_4}, \quad (5)$$

где  $V_3$  — объем раствора уксуснокислого свинца, взятого на титрование, см<sup>3</sup>;

$V_4$  — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см<sup>3</sup>

Соотношение  $K$  определяют следующим образом 5 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого свинца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> винной кислоты, 10 см<sup>3</sup> аммиака, 0,1 г индикатора эриохром черного  $T$  и титруют до перехода окраски из сиренево-фиолетовой в голубую

### 5.3 Проведение анализа

Навеску флюса массой 0,2 г при массовой доле фтористого кальция до 50 % или 0,1 г при массовой доле фтористого кальция более 50 % помещают в платиновый тигель, прибавляют 0,2 г растертой двуокиси кремния, 3 г углекислого натрия, перемешивают, сверху пробу присыпают 0,5 г углекислого натрия Тигель закрывают крышкой и пробу осторожно сплавляют сначала в менее горячей зоне муфеля, затем выдерживают при температуре 950—1000 °С в течение 15 мин Горячий плав выливают на полированную пластину из нержавеющей стали Застывший плав и тигель помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> горячей воды и кипятят до полного разложения плава Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают несколько раз теплой водой Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу

вместимостью 200 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр средней плотности, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и нейтрализуют азотной кислотой до перехода окраски раствора из красной в оранжевую. Прибавляют 5 г углекислого аммония и кипятят до удаления запаха аммиака (при этом кремниевая кислота и алюминий выделяются в виде студенистого осадка), затем добавляют 20 см<sup>3</sup> горячей воды, отфильтровывают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> через фильтр средней плотности и промывают горячей водой 8—10 раз. Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому азотной кислотой до перехода окраски раствора из оранжевой в красную. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты, 20 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия, из бюретки приливают уксуснокислый свинец — 30 см<sup>3</sup> при массовой доле фтористого кальция до 50 %, 40 см<sup>3</sup> — свыше 50 %. Раствор перемешивают, нагревают до температуры 60—70 °С, снова перемешивают до выпадения осадка и оставляют на 12 ч. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, разбавляют водой до метки и перемешивают, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Аликвотную часть раствора 50 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> винной кислоты, 10 см<sup>3</sup> аммиака, 0,1 г индикатора эриохрома черного *T* и титруют избыток свинца раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиренево-фиолетовой в голубую.

На протяжении всего анализа проводят контрольный опыт.

#### 5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю фтористого кальция (*X*) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1)K \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

где *V* — объем раствора уксуснокислого свинца, взятый для осаждения фтор-иона, см<sup>3</sup>;

*V*<sub>1</sub> — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см<sup>3</sup>;

*K* — соотношение между объемами растворов уксуснокислого свинца и трилона Б, устанавливают по контрольному опыту;

$T$  — массовая концентрация трилона Б, выраженная в г фтористого кальция на 1 см<sup>3</sup> раствора, г/см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фтористого кальция приведены в таблице.

---

УДК 66.046.52:546.41'161:006.354 ОКС 71.040.040 В09 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: флюсы, электрошлаковый переплав, методы определения фтористого кальция, пирогидролитический метод, титриметрический метод, реактивы, раствор, массовая доля

---