



Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т
С О Ю З А С С Р

СИЛИКОМАРГАНЕЦ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

ГОСТ 16591.4—87
(ИСО 4158—78)

Издание официальное

Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т С О Ю З А С С Р**СИЛИКОМАРГАНЕЦ****Методы определения кремния**

Silicomanganese.

Methods for determination of silicon

ГОСТ**16591.4—87****(ИСО 4158—78)**

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.01.88

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрические методы определения кремния в силикомарганце при массовой доле его от 8 до 30 %.

Допускается проводить определение кремния по методике международного стандарта ИСО 4158—78, которая приведена в приложении.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613.

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ**2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в соляной и азотной кислотах, сплавлении нерастворимого остатка с углекислым натрием, выделении кремниевой кислоты выпариванием в присутствии хлорной кислоты и последующем определении разности между массой осадка до обработки фтористоводородной кислотой и массой остатка после обработки фтористоводородной кислотой.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы
Печь муфельная с температурой нагрева до 1100 °С.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:1, 1:9, 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота хлорная, раствор 570 г/дм³.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор 2,5 г/дм³.

Аммоний роданистый, раствор 200 г/дм³.

Калий азотистокислый по ГОСТ 4140, раствор 100 г/дм³

или

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 100 г/дм³.

2.3. Проведение анализа

Навеску силикомарганица массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, накрывают часовым стеклом и растворяют, нагревая в смеси 40 см³ соляной кислоты (1:1) и 10 см³ азотной кислоты.

C. 2 ГОСТ 16591.4—87

Нерастворимый остаток фильтруют на фильтр средней плотности в стакан вместимостью 600 см³, промывают 5—6 раз раствором соляной кислоты (1:50) и 2—3 раза теплой водой. Фильтрат и промывные воды сохраняют.

Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в течение 45 мин в муфельной печи при температуре 900—1000 °С.

После охлаждения остаток смешивают с 3 г углекислого натрия, тигель постепенно нагревают до температуры 500—550 °С, а через 5 мин до температуры 1000 °С.

При этой температуре тигель выдерживают в печи 20 мин, затем вынимают, охлаждают и выщелачивают плав 100 см³ раствора соляной кислоты (1:9) в стакане вместимостью 250 см³ при нагревании.

После выщелачивания плава тигель извлекают, протирают его стенки стеклянной палочкой с резиновым наконечником и ополаскивают водой. Полученный раствор приливают в стакан вместимостью 600 см³ с фильтратом и промывными водами, выпаривают до объема несколько меньше 250 см³.

К раствору прибавляют 100 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты.

После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты, несколько капель раствора азотисто-кислого калия или азотистокислого натрия и нагревают. Затем добавляют 250 см³ горячей воды и нагревают до полного растворения солей. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы, промывают сначала горячим раствором соляной кислоты (1:50) до отрицательной реакции на железо (проба с раствором роданистого аммония), а затем горячей водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с раствором азотнокислого серебра). Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывные воды переносят в тот же стакан, в котором проводилось первое выпаривание, приливают 10 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров хлорной кислоты.

После охлаждения добавляют 20 см³ соляной кислоты, несколько капель раствора азотисто-кислого калия или азотистокислого натрия и нагревают. Затем добавляют 250 см³ горячей воды и нагревают до полного растворения солей. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают, используя новый фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы, и промывают указанным выше способом.

Оба фильтра с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают в течение 20 мин в муфельной печи при температуре 1000 °С. После охлаждения к осадку прибавляют 1 см³ раствора серной кислоты, осторожно выпаривают до исчезновения паров серной кислоты и прокаливают при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают.

Затем содержимое тигля увлажняют 6—8 каплями воды, добавляют 6—8 капель раствора серной кислоты, 10 см³ фтористоводородной кислоты и осторожно выпаривают до полного удаления серной кислоты. Сухой остаток прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 20 мин (до постоянной массы) и после охлаждения в эксикаторе снова взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт.

2.2, 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

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

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,4674 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса тигля с осадком двуокиси кремния с примесями до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_3 — масса тигля с осадком контрольного опыта до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_4 — масса тигля с остатком контрольного опыта после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

m — масса навески пробы, г.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в таблице.

Массовая доля кремния, %	Погрешность результатов анализа Δ , %	Допускаемое расхождение, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях d_2	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения δ
От 8 до 10 включ.	0,16	0,20	0,17	0,20	0,11
Св. 10 » 20 »	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
» 20 » 30 »	0,5	0,6	0,5	0,6	0,3

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. СЕРНОКИСЛЫЙ МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ ЖЕЛАТИНА

3.1. Сущность метода

Метод основан на переведении пробы в растворимое состояние сплавлением с углекислым калием — натрием и перекисью натрия и выделении кремниевой кислоты выпариванием в присутствии серной кислоты. В качестве коагулянта применяют раствор желатина. Массовую долю кремния определяют по разности между массой осадка до обработки фтористоводородной кислотой и массой остатка после обработки фтористоводородной кислотой.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с температурой нагрева до 1100 °C.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:50.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Аммоний роданистый, раствор 200 г/дм³.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332.

Натрия перекись.

Желатин по ГОСТ 11293, раствор 10 г/дм³.

3.3. Проведение анализа

Навеску силикомарганца массой 0,25 г помещают в железный или стеклоуглеродистый тигель, прибавляют 1,5 г калия углекислого — натрия углекислого, перемешивают, добавляют 4,5 г перекиси натрия и сплавляют при температуре 700—750 °C. Когда плав станет жидким, тигель выдерживают при этой температуре 3—4 мин. Тигель охлаждают, помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 400 см³, накрывают стакан часовым стеклом и выщелачивают плав 100—150 см³ воды. Тигель и часовое стекло ополаскивают водой. Раствор нейтрализуют 25—30 см³ соляной кислоты, переносят в стеклянный стакан вместимостью 400 см³, приливают 30 см³ серной кислоты, перемешивают, выпаривают до паров серной кислоты и продолжают выпаривать в течение 3—5 мин. После охлаждения сернокислые соли растворяют при нагревании в 150—200 см³ воды и 10 см³ соляной кислоты. Образовавшуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтробумажной массы. Осадок промывают горячим раствором соляной кислоты (1:50) до отрицательной реакции промывных вод на железо (по реакции с роданистым аммонием), затем 3—4 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют. Фильтр и промывную жидкость собирают в стакан, в котором вели определение. Раствор выпаривают до паров серной кислоты и продолжают выпаривать в течение 3—5 мин. После охлаждения сернокислые соли растворяют в 150—200 см³ воды, нагревают, приливают 10 см³ раствора желатина, перемешивают и оставляют на 5—7 мин, затем фильтруют и промывают указанным выше способом. Дополнительно выделенный осадок присоединяют к основному осадку кремниевой кислоты. Объединенные фильтры с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озолят и прокаливают 20 мин при температуре 1000 °C.

После охлаждения увлажняют осадок несколькими каплями серной кислоты, осторожно выпаривают до исчезновения паров серной кислоты и прокаливают при температуре 1000—1100 °C

С. 4 ГОСТ 16591.4—87

до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Осадок увлажняют несколькими каплями воды, прибавляют 1 см³ раствора серной кислоты и 10 см³ фтористоводородной кислоты.

Содержимое тигля выпаривают досуха, а затем прокаливают при температуре 1000—1100 °С в течение 20 мин (до постоянной массы). Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт.

3.4. О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в а н а л и з а

3.4.1. Массовую долю кремния (X) в процентах вычисляют по формуле, указанной в п. 2.5.1.

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в таблице.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

ИСО 4158—78
Ферросилиций, ферросиликомарганец и ферросиликохром.
Определение содержания кремния. Весовой метод

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает весовой метод определения содержания кремния в ферросилиции, ферросиликомарганце и ферросиликохроме.

Метод применим к ферросплавам, содержащим кремний от 8 до 95 % по массе.

2. Ссылки

ГОСТ 17260—87 Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа.

3. Сущность метода

Окисление кремния, содержащегося в навеске, до силиката сплавлением с перекисью натрия с последующим кислотным выделением.

Двойная легидратация кремниевой кислоты путем выпаривания раствора с хлорной кислотой и взвешивание двуокиси кремния, содержащей примеси.

Двойная фтористоводородная-сернокислая возгонка тетрафторида кремния, взвешивание остатка и определение содержания чистого кремния.

4. Реактивы

В ходе анализа используют только реактивы признанного аналитического качества, дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

- 4.1. Перекись натрия.
- 4.2. Углекислый натрий (безводный).
- 4.3. Аммиачная вода, $\rho=0,91 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 4.4. Хлорная кислота, $\rho=1,61 \text{ г}/\text{см}^3*$.
- 4.5. Фтористоводородная кислота, $\rho=1,14 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 4.6. Соляная кислота, $\rho=1,19 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 4.7. Серная кислота, $\rho=1,83 \text{ г}/\text{см}^3$.
- 4.8. Соляная кислота, $\rho=1,19 \text{ г}/\text{см}^3$, разбавленная 1:9.
- 4.9. Серная кислота, $\rho=1,83 \text{ г}/\text{см}^3$, разбавленная 1:1.
- 4.10. Азотнокислое серебро, раствор 10 г/дм³.

5. Оборудование

5.1. Тигель вместимостью 40 см³ из железа, не содержащего кремний, стеклографит, никель или цирконий.

5.2. Химические стаканы для растворения плава, оставшегося после плавления, из тефлона, нержавеющей стали или никеля высокой чистоты.

- 5.3. Платиновая чашка вместимостью 40 см³.
- 5.4. Воронка калиброванная стеклянная диаметром 75 мм.
- 5.5. Стеклянный стакан вместимостью 600 или 800 см³.
- 5.6. Муфельная печь.
- 5.7. Эксикатор.

6. Проба

Используют порошок, проходящий сквозь сито с размером отверстий 160 мкм, подготовленный в соответствии с ГОСТ 17260.

* Необходимо соблюдать осторожность во время нагревания до выделения паров хлорной кислоты.

C. 6 ГОСТ 16591.4—87

7. Проведение анализа

7.1. Навеска

Для определения содержания кремния менее или равного 50 % по массе берут навеску ($0,50 \pm 0,0002$) г.

Примечание. Для определения содержания кремния менее 25 % по массе можно использовать навеску массой 1 г.

Для определения содержания кремния более 50 % по массе берут навеску ($0,25 \pm 0,0002$) г.

7.2. Контрольный опыт на загрязнение реактивов

Контрольный опыт проводят параллельно определению содержания кремния, следя тому же ходу анализа и используя те же количества всех реагентов.

7.3. Определение

7.3.1. Навеску (п. 7.1) помещают в тигель (п. 5.1), содержащий 10—12 г перекиси натрия (п. 4.1). Тщательно перемешивают и во избежание потерь навески покрывают 3 г перекиси натрия (п. 4.1) или 3 г углекислого натрия (п. 4.2).

Сначала нагревают тигель, содержащий навеску и флюс, на электрической нагревательной плите до температуры 350—400 °C до почернения осадка на дне тигля. Держат тигель в зажиме, врачаая его над пламенем горелки сначала осторожно, чтобы не допустить разбрызгивания, затем сильнее до полного плавления. Продукт плавления выдерживают в раскаленном состоянии в течение 5 мин. Дают тиглю остуть.

7.3.2. После плавления в тигле плав растворяют способом, описанным в п. 7.3.2.1 и 7.3.2.2.

7.3.2.1. Способ I

Тигель помещают в химический стакан (п. 5.2), содержащий 200 см³ воды, и закрывают часовым стеклом. Когда бурное выделение газа закончится, вынимают тигель и промывают горячей водой, собирая промывные воды в этот же стакан. Щелочной раствор переливают в стеклянный стакан (п. 5.5), в котором находится 30 см³ соляной кислоты (п. 4.6). Затем перемешивают до получения однородного раствора. Когда соли растворятся, добавляют 100 см³ хлорной кислоты (п. 4.4).

Далее действуют в соответствии с п. 7.3.3.

7.3.2.2. Способ II

Тигель закрывают и стучат им о твердую поверхность, чтобы отделить плав, перекладывают плав в стеклянный стакан (п. 5.5), а котором находятся 100 см³ хлорной кислоты (п. 4.4), наполняют тигель горячей водой и, когда разложение закончится, содержимое тигля переносят в стакан с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником и минимального количества воды, затем добавляют 30 см³ соляной кислоты (п. 4.6).

Далее действуют в соответствии с п. 7.3.3.

7.3.3. Стакан помещают на плиту сильного нагрева до выделения белых хлорных паров и продолжают нагревать до тех пор, пока дымящийся осадок не начнет кристаллизоваться и не станет вязким, затем снимают с нагревательной плиты и охлаждают. После этого воздействуют 20 см³ соляной кислоты (п. 4.6), осторожно наливая ее по краям стакана, и несколькими миллилитрами горячей воды, размешивают и доливают 250 см³ кипящей воды, хорошо перемешивают и дают отстояться.

Двуокись кремния фильтруют на беззольный бумажный фильтр диаметром 125 см, помещенный в калиброванную стеклянную воронку (п. 5.4). Фильтрат сохраняют. Химический стакан промывают теплой водой с помощью палочки с резиновым наконечником. Фильтр промывают теплым раствором соляной кислоты (п. 4.8) до исчезновения желтой окраски, которую дают соли железа, затем несколько раз горячей водой до исчезновения ионов хлористых соединений и проверяют на пробном опыте с раствором азотнокислого серебра (п. 4.10). Фильтр должен быть хорошо промыт, чтобы исключить любые следы хлорной кислоты, которые могут вызвать воспламенение в процессе озоления. Фильтрат и промывные воды переливают в стакан, в котором проводилось первое выделение, выпаривают до объема приблизительно 250 см³, приливают 20 см³ хлорной кислоты (п. 4.4) и проводят повторное выпаривание в соответствии с п. 7.3.3. Затем приливают кислоту, фильтруют, используя новый бумажный фильтр, и промывают осадок, как указано выше, но последнее промывание делают холодной водой вместо горячей.

7.3.4. Оба фильтра с осадками двуокиси кремния помещают в платиновую чашку (п. 5.3), приливают четыре капли аммиачной воды (п. 4.3) на фильтры*, озоляют в муфельной печи сначала при температуре не выше 400 °C, охлаждают, приливают 1 см³ серной кислоты (п. 4.9) и выпаривают досуха до полного прекращения выделения серных паров. Затем прокаливают в муфельной печи при 1100 °C до постоянной массы, охлаждают в экскаторе и взвешивают чашку, содержащую двуокись кремния с примесями.

7.3.5. Двуокись кремния с примесями смачивают несколькими каплями воды, приливают приблизительно 10 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.5) и 2—3 капли серной кислоты (п. 4.7), выпаривают досуха до полного прекращения выделения серных паров. Затем проводят вторую возгонку в условиях, описанных выше, но сократив количество фтористоводородной кислоты до 2 см³. Прокаливают в муфельной печи (п. 5.6) при 1100 °C до постоянной массы, охлаждают в экскаторе и взвешивают чашку, содержащую примеси.

* Это уменьшает возможность потерь двуокиси кремния вне тигля с летучими перхлоратами.

8. Обработка результатов

Содержание кремния, выраженное в процентах массы пробы, определяют по формуле

$$[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,4674 \cdot \frac{100}{m_0} = \frac{46,74 [(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)]}{m_0},$$

где m_0 — масса навески (п. 7.1), г;

m_1 — масса чашки и двуокиси кремния с примесями, полученная при определении содержания кремния (п. 7.2.5), г;

m_2 — масса чашки и примесей, полученная при определении содержания кремния (п. 7.3.5), г;

m_3 — масса чашки и двуокиси кремния с примесями, полученная при контрольном опыте, г;

m_4 — масса чашки и примесей, полученная при контрольном опыте, г;

0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний.

9. Воспроизводимость

Практика показала, что доверительными пределами в 95 % для одного оператора являются:

±0,30 для содержания кремния более 50 % по массе;

±0,20 для содержания кремния менее 50 % по массе.

10. Отчет об анализе

В отчете указывают:

- а) использованный метод;
- б) результаты и форму их выражения;
- в) все особенности, выявившиеся в ходе анализа;
- г) все операции, не предусмотренные настоящим международным стандартом или рассматриваемые как произвольные.

ПРИЛОЖЕНИЕ. (Введено дополнительно, Изм. № 1).

С. 8 ГОСТ 16591.4—87

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Н.В. Стеценко, П.М. Геращенко, И.К. Майборода, В.В. Мирошниченко, В.А. Джигурда

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 07.04.87 № 1178

Изменение № 1 Принято Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 6 от 21.10.94)

3. ВЗАМЕН ГОСТ 16591.4—71

4. Приложение содержит полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 4158—78 «Ферросилиций, ферросиликомарганец и ферросиликохром. Определение содержания хрома»

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, приложения
ГОСТ 83—79	2.2
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4140—74	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4332—76	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 6613—86	1.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2
ГОСТ 11293—89	3.2
ГОСТ 28473—90	1.1
ИСО 4158—78	Вводная часть
ГОСТ 17260—87	Приложение

6. Ограничение срока действия снято по протоколу 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (октябрь 1997 г.) с Изменением № 1, утвержденным в январе 1995 г. (ИУС 4—95)

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 20.11.97. Подписано в печать 15.12.97. Усл.печл. 1,40. Уч.-изд.л. 0,78.
Тираж 135 экз. С1216. Зак. 893.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. “Московский печатник”, Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102