

ФЕРРОСИЛИЦИЙ**Методы определения хрома**

Ferrosilicon. Methods for the determination of chromium

ГОСТ**13230.6—81****(СТ СЭВ 2194—80)****Взамен
ГОСТ 13230.6—67**

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3028 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения хрома в ферросилиции: атомно-абсорбционный (при массовой доле хрома от 0,1 до 1,0%), фотометрический (при массовой доле хрома от 0,1 до 0,3%) и потенциометрический (при массовой доле хрома свыше 0,3 до 1,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2194—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Отбор проб проводят по ГОСТ 20016—74 со следующим дополнением: лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении ферросилиция во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции хрома при длине волны 357,9 нм в пламени ацетилен—воздух. Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в послед-

ние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:9.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор с массовой концентрацией железа 10 мг/см³: 43,17 г железоаммонийных квасцов растворяют в 100 см³ воды, добавляют 50 см³ разбавленной серной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное, не содержащее хром.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный.

Стандартный раствор хрома: 2,8284 г двуххромовокислого калия перекристаллизованного и предварительно высушенного при температуре 180°C растворяют в 100 см³ воды.

Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе равна 0,001 г/см³.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 10 мг/см³: 19,069 г калия хлористого растворяют в 100 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску ферросилиция 1 г (при массовой доле хрома до 0,5%) или 0,5 г (при массовой доле хрома свыше 0,5%) помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, затем, по каплям, до полного растворения пробы, азотной кислоты и еще в избыток 5 см³. Раствор выпаривают до 5 см³, приливают 20 см³ разбавленной серной кислоты и нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают 30 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор вводят распылением в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 357,9 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилен.

Одновременно с проведением анализа, в тех же условиях, проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов хромом, добавляя на каждый процент массовой доли железа в пробе по 0,01 г

железа при массе навески ферросилиция 1 г и по 0,005 г при массе навески ферросилиция 0,5 г.

Измерение абсорбции растворов анализируемых проб и раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают, в зависимости от содержания железа в анализируемой пробе, соответствующее количество раствора железа, как указано в табл. 1, и по 10 см³ раствора хлористого калия.

Таблица 1

Массовая доля железа, %	Объем раствора железа, см ³	
	Масса навески пробы, г	
	1,0	0,5
От 5 до 10	7,5	3,8
Св. 10 „ 20	15,0	7,5
„ 20 „ 30	25,0	12,5
„ 30 „ 40	35,0	17,5
„ 40 „ 50	45,0	22,5
„ 50 „ 60	55,0	27,5
„ 60 „ 70	65,0	32,5
„ 70 „ 80	75,0	37,5
„ 80 „ 85	83,0	41,5

Затем в шесть из семи колб приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 и 0,006 г хрома; раствор седьмой мерной колбы служит для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов. Растворы доливают до меток водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию, как указано в п. 2.3.1.

Градуировочный график строят по найденным значениям абсорбции растворов для соответствующих количеств хрома, за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса хрома, найденная по градуировочному графику, г;
 m_1 — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,1 до 0,25	0,025
Св. 0,25 „ 0,5	0,035
„ 0,5 „ 1,0	0,05

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении дифенилкарбазида шестивалентным хромом в сернокислотной среде с образованием окрашенного в красно-фиолетовый цвет комплексного соединения. Железо, марганец и другие элементы, мешающие определению, отделяют осаждением углекислым натрием.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:4 и 1:20.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75 0,25%-ный раствор.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, 25%-ный свежеприготовленный раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, 20%-ный раствор.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, 10%-ный раствор: 100 г квасцов растворяют в 1 дм³ серной кислоты (1:20).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 1%-ный раствор.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

Дифенилкарбазид по ГОСТ 5859—78, свежеприготовленный 0,1%-ный спиртовой раствор: 0,1 г реактива растворяют без нагревания в 10 см³ уксусной кислоты, приливают 90 см³ этилового спирта и перемешивают.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75, стандартный раствор: 0,2829 г перекристаллизованного и высушенного при 180°C двуххромовокислого калия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе равна 0,0001 г/см³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой 0,2 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают осторожно 5 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения навески и еще 5 см³ в избыток.

Чашку помещают на плиту и выпаривают раствор до 5 см³, после чего приливают 5 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серного ангидрида. Стенки чашки обмывают небольшим количеством воды и снова выпаривают раствор до выделения паров серного ангидрида, которым дают выделяться 3—5 мин.

После охлаждения в чашку приливают 30 см³ воды и растворяют соли при нагревании. Затем содержимое чашки переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют раствор горячей водой до 100—150 см³, приливают 3 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до кипения и осторожно приливают 10 см³ раствора надсернического аммония. Раствор умеренно кипятят до полного окисления хрома и разложения надсернического аммония, после чего охлаждают до 50—60°C и осторожно приливают 30 см³ раствора углекислого натрия до выпадения осадка гидроокиси металлов. Охлажденный раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Полученный раствор отфильтровывают через сухой быстрофильтрующий фильтр, отбирают 5 см³ аликвотной части раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 3,3 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, 5 см³ раствора дифенилкарбазида, доливают до метки водой, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при $\lambda_{\text{опт}} = 530$ нм или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта на загрязнение реактивов, проведенного через весь ход анализа.

Содержание хрома находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартными образцами, близкими по составу к анализируемой пробе и проведенными через все стадии анализа.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В пять колб вместимостью 250 см³ каждая помещают 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора двуххромовокислого калия, что соответствует 0,00020, 0,00030, 0,00040, 0,00050 и 0,00060 г хрома. Растворы разбавляют водой до 20 см³, прибавляют по 4 см³ раствора железосамонийных квасцов и осторожно приливают по 25 см³ раствора углекислого натрия. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Далее анализ проводят как указано в п. 3.3.

В качестве раствора сравнения используют раствор шестой колбы, куда помещены все реактивы, за исключением стандартного раствора двуххромовокислого калия.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю хрома (X_1) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

где m — масса хрома, найденная по градуировочному графику, г;
 m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Массовую долю хрома (X_2) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C \cdot (D - D_2)}{D_1 - D_2},$$

где C — массовая доля хрома в стандартном образце, %;
 D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;
 D — оптическая плотность раствора анализируемой пробы;
 D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактива.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на окислении трехвалентного хрома до шестивалентного в сернокислом растворе надсернокислым аммонием в присутствии катализатора — азотнокислого серебра. Полученную хромовую кислоту оттитровывают солью Мора потенциометрическим методом.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Прибор для потенциометрического титрования с электродами: индикаторным — платиновым и сравнительным вольфрамовым (или хлорсеребряным, или каломельным).

Мешалка магнитная или механическая с максимальной частотой вращения 300 об/мин.

Проволока вольфрамовая по ГОСТ 18903—73.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1 и 5:95.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь серной и ортофосфорной кислот: к 600 см³ воды приливают 320 см³ серной кислоты, 80 см³ ортофосфорной кислоты и перемешивают.

Аммоний надсерноокислый (персульфат) по ГОСТ 20478—75, 25%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,25%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 5%-ный раствор.

Марганец серноокислый по ГОСТ 435—77, 1%-ный раствор.

Калий двухромовоокислый по ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный: 100 г двухромовоокислого калия растворяют в 150 см³ кипящей воды и, при энергичном перемешивании, выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку. После охлаждения кристаллы отфильтровывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, сушат в течение 2—3 ч при $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$, измельчают и высушивают в сушильном шкафу при $(190 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Калий двухромовоокислый, стандартный раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/дм³: 1,7161 г. перекристаллизованного двухромовоокислого калия растворяют в 300 см³ воды, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация хрома в растворе двухромовоокислого калия равна 0,000607 г/см³.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, свежеприготовленный раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,035 моль/дм³: 13,73 г соли Мора растворяют в 800 см³ серной кислоты (5:95), после чего переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают серной кислотой той же концентрации до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа или по раствору бихромата калия. Для этого в стакан вместимостью 500—600 см³ приливают из бюретки 20 см³ стандартного раствора бихромата калия, 100 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, 150 см³ воды и титруют раствор потенциометрическим методом, как указано в п. 4.3.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ хрома, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100},$$

где C — массовая доля хрома в стандартном образце, %;

m — масса навески, г;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3 .

Массовую концентрацию раствора соли Мора (C_2), установленную по бихромату калия и выраженную в г/см^3 хрома, вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{V \cdot C_1}{V_1},$$

где V — объем раствора двуххромовокислого калия, взятый на титрование, см^3 ;

C_1 — массовая концентрация раствора двуххромовокислого калия, выраженная в г/см^3 хрома;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3 .

4.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция массой 2 г помещают в платиновую чашку, прибавляют 25 см^3 фтористоводородной кислоты и осторожно по каплям 15 см^3 азотной кислоты. Затем содержимое чашки нагревают до полного разложения навески. После растворения прибавляют 25 см^3 серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения слабых паров серной кислоты.

Чашку охлаждают, обмывают стенки водой и снова выпаривают до выделения слабых паров серной кислоты. Чашку снова охлаждают, соли растворяют при нагревании в $50\text{—}60 \text{ см}^3$ воды и переносят раствор в стакан вместимостью 500 см^3 . Разбавляют раствор до 250 см^3 водой, прибавляют 5 см^3 ортофосфорной кислоты, 5 см^3 серной кислоты (1:1) и 10 см^3 раствора азотнокислого серебра. Раствор нагревают до кипения, прибавляют 20 см^3 раствора надсернокислого аммония, выдерживают на теплом месте без нагревания в течение 10 мин, а затем кипятят до разрушения персульфата. При отсутствии марганца в ферросилиции полноту окисления хрома контролируют прибавлением 2—3 капель раствора сернокислого марганца. После окисления хрома к раствору прибавляют 10 см^3 раствора хлористого натрия и кипятят до восстановления марганцевой кислоты и приобретения раствором чистой желтой окраски.

Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 60 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, стакан помещают на столик потенциметрической установки, включают мешалку и титруют раствором соли Мора до резкого отклонения стрелки милливольтметра.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в г/см³ хрома;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 13230.6—81 Ферросилиций. Методы определения хрома
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.02.87 № 279

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 20016—74 на ГОСТ 24991—81.

Пункт 2.2. Четвертый абзац. Заменить значение: 1:9 на 1:1;

шестой абзац. Исключить слова: «не содержащее хром».

Пункты 2.3.1, 3.3.1, 4.3 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункт 2.3.1. Заменить значение: 20 см³ на 3 см³.

Пункт 2.4.2. изложить в новой редакции (кроме табл. 2): «2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

Пункт 3.2. Заменить слова: «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³», «25 %-ный раствор свежеприготовленный» на «раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³, свежеприготовленный», «20 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³», «10 %-ный раствор»

(Продолжение см. с. 48)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.6—81)

на «раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³», «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³», «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции: «Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72».

Пункт 3.3.1. Четвертый абзац. Заменить значение: 3,3 на 3,0.

Пункт 3.4.2. Формулу изложить в новой редакции:

$$X_2 = \frac{C \cdot D}{D_1} ;$$

экспликация. Исключить слова: « D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов».

Пункты 3.4.3, 4.4.2 изложить в новой редакции: «Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 2».

Пункт 4.2. Заменить слова: «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³», «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³», «5 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³», «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³».

(ИУС № 5 1987 г.)