МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

УДК 669.24:546.28.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

Методы определения кремния

Nickel. Methods for the determination of silicon

ГОСТ 13047.4—81*

Взамен ГОСТ 13047.4—67

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1981 г. № 5514 срок введения установлен

с 01.01.82

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения кремния при массовой доле его в никеле от 0,0005 до 0,2 % и гравиметрический метод при массовой доле его от 0,1 до 0,2 %.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2248—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13047.1—81. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГСО или методом добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С ЭКСТРАКЦИЕЙ АМИЛОВЫМ СПИРТОМ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте, образовании комплексного соединения кремния с молибденовокислым аммонием при pH раствора 0,9—1,2, экстракции комплекса с амиловым спиртом, реэкстракции его в буферный раствор с pH 11, последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 840 или 660 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

pH-метр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, раствор 1:1.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, раствор 1:4.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 1:1.

Кислота амидосульфоновая.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:1.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, очищенный следующим образом: 70 г соли растворяют в 400 $см^3$ горячей воды и раствор фильтруют через плотный фильтр. В раствор добавляют 250 $см^3$ этилового спирта и через 2 ч кристаллы отсасывают на фарфоровой фильтрующей воронке. Полученный молибденовокислый аммоний снова растворяют в воде и повторяют перекристаллизацию. Кристаллы сушат при 105 °С.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

** Переиздание (июнь 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10—86)*

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Аммоний молибденовокислый, раствор 50 г/дм^3: 25,0 г молибденовокислого аммония растворяют в полиэтиленовом стакане в 300 см^3 воды, добавляют 25 см^3 аммиака, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, раствор 500 г/дм^3.

Спирт амиловый, перегнанный.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Натрий тетраборнокислый ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) по ГОСТ 4199—76, 0,05 М раствор: 19,071 г тетраборнокислого натрия растворяют в воде и разбавляют водой до 1000 см^3.

Буферный раствор с pH 11: раствор гидроокиси натрия и раствор тетраборнокислого натрия смешивают 1:1.

Олово двухлористое ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) ТУ 6—09—5393—88, раствор 10 г/дм^3: 1,0 г двухлористого олова растворяют в 10 см^3 соляной кислоты в присутствии 0,2—0,4 г металлического олова и разбавляют водой до 100 см^3.

Олово металлическое по ГОСТ 860—75.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73, прокаленная при 1000 °С до постоянной массы.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332—76.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А: 0,1070 г двуокиси кремния помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2,0 г углекислого калия-натрия. Плав выщелачивают горячей водой, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доливают водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде не более 30 дней.

1 см^3 раствора А содержит 0,1 мг кремния.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 500 см^3 доливают до метки водой и перемешивают; раствор готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,005 мг кремния.

Вода бидистиллированная.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли кремния в никеле в соответствии с табл. 1, помещают в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 10 см^3 раствора азотной кислоты на водяной бане при температуре от 60 до 70 °С.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Масса навески, г	Объем мерной колбы, см^3	Аликвотная часть анализируемого раствора, см^3
От 0,0005 до 0,003	1	—	Весь раствор
Св. 0,003 » 0,015	1	100	20
» 0,015 » 0,03	1	100	10
» 0,03 » 0,1	0,5	100	5
» 0,1 » 0,2	0,5	250	5

При массовой доле кремния свыше 0,003 % добавляют при растворении несколько капель раствора перекиси водорода. После растворения пробы раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см^3 в соответствии с табл. 1, доливают до метки водой и перемешивают. В стакан вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора в соответствии с табл. 1, разбавляют водой до 30 см^3 и кипятят 5 мин для разрушения перекиси водорода. Раствор охлаждают и разбавляют водой до 30 см^3.

При массовой доле кремния до 0,003 % раствор после растворения и охлаждения разбавляют водой до 30 см^3.

К раствору в стакане прибавляют 0,3 г амидосульфоновой кислоты, 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония и устанавливают pH раствора 0,9—1,2 раствором аммиака или раствором соляной кислоты при помощи pH-метра или по индикаторной бумаге.

Через 10 мин добавляют 2,6 см^3 раствора лимонной кислоты и оставляют стоять 5 мин. Затем раствор переносят в делительную воронку вместимостью 100 см^3, ополаскивая стакан 10 см^3 раствора азотной кислоты, добавляют 10 см^3 амилового спирта и экстрагируют в течение 5 мин. Для хорошего расслоения фаз прибавляют после экстрагирования 3 см^3 раствора азотной кислоты. Затем нижний водный слой сливают. Органический слой промывают 3 см^3 воды, а водный слой

отбрасывают. Органическую фазу переносят в делительную воронку вместимостью 50 см³, обмывая первую воронку 3—5 см³ амилового спирта, который присоединяют к органической фазе. Прибавляют 25,0 см³ буферного раствора и 0,2 см³ раствора двухлористого олова и реэкстрагируют до обесцвечивания органического слоя в течение 1 мин. После расслоения через 20—60 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 840 или 660 нм.

Раствором сравнения служит вода.

Массу кремния находят по градуировочному графику.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 100 см³ отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025 и 0,030 мг кремния. Во все стаканы наливают воду до 30 см³, добавляют 0,3 г амидосульфоновой кислоты и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий кремний.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям кремния строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса кремния в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

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

m — масса навески никеля, соответствующая аликвотной части раствора, г.

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

Таблица 2

Массовая доля кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0005 до 0,0008	0,00024
Св. 0,0008 » 0,0016	0,0004
» 0,0016 » 0,003	0,0008
» 0,003 » 0,008	0,0015
» 0,008 » 0,02	0,003
» 0,02 » 0,05	0,005
» 0,05 » 0,1	0,015
» 0,1 » 0,2	0,02

3. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ С ЭКСТРАКЦИЕЙ БУТИЛОВЫМ СПИРТОМ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе азотной кислоты или в растворе азотной кислоты с добавлением фтористоводородной кислоты, образовании комплексного соединения кремния с молибденовокислым аммонием при pH раствора 1,5—1,7, экстракции комплекса *н*-бутиловым спиртом и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 610 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

pH-метр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84, раствор 1:2.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, раствор 1:4.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, раствор 400 г/дм³.

Кислота борная по ГОСТ 18704—78, насыщенный раствор.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, раствор 500 г/дм³.

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

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный: 70 г соли растворяют в 400 см³ горячей воды и раствор фильтруют через плотный фильтр. В раствор добавляют 250 см³ этилового спирта и через 2 ч кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный молибденовокислый аммоний снова растворяют в воде и повторяют перекристаллизацию. Кристаллы сушат при 105 °С.

Аммоний молибденовокислый, раствор 50 г/дм³: 25 г молибденовокислого аммония растворяют в полиэтиленовом стакане в 300 см³ воды, добавляют 25 см³ аммиака, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят объем до метки водой и перемешивают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Спирт бутиловый по ГОСТ 6006—78, перегнанный.

Олово двухлористое $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ по ТУ 6—09—5393—88, раствор 10 г/дм³: 1,0 г двухлористого олова растворяют в 10 см³ соляной кислоты в присутствии 0,2—0,4 г металлического олова и разбавляют водой до 100 см³.

Олово металлическое по ГОСТ 860—75.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73, прокаленная при температуре 1000 °С до постоянной массы.

Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76, безводный.

Промывной раствор: к 50 см³ раствора серной кислоты прибавляют 3 см³ раствора 50 г/дм³ молибденовокислого аммония.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А: 0,1070 г двуокиси кремния помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2 г углекислого калия-натрия при температуре не выше 850 °С. Плав выщелачивают горячей водой, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят объем до метки водой и перемешивают, раствор готовят перед применением.

1 см³ раствора А содержит 0,05 мг кремния.

Раствор Б: 25 см³ раствора А отбирают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем до метки водой и перемешивают; раствор готовят перед применением.

1 см³ раствора Б содержит 0,005 мг кремния.

Вода бидистиллированная.

Все водные растворы хранят в посуде из полиэтилена.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску никеля массой, установленной в зависимости от массовой доли кремния в пробе, в соответствии с табл. 1, помещают в кварцевый или тефлоновый стакан вместимостью 100 см³ и растворяют при осторожном нагревании в растворе азотной кислоты, взятом из расчета 12 см³ на 1 г никеля. При наличии в пробе труднорастворимых форм кремния навеску помещают в тефлоновый стакан, прибавляют раствор азотной кислоты в указанном количестве и 8—10 капель фтористоводородной кислоты на 1 г пробы.

После окончания бурной реакции стакан покрывают пластмассовой крышкой и нагревают очень осторожно до полного растворения; примерно через 30 мин растворение пробы заканчивается. Если была прибавлена фтористоводородная кислота, то к раствору прибавляют 25 см³ насыщенного раствора борной кислоты.

По окончании разложения навески раствор нагревают для удаления окислов азота, переносят в мерную колбу вместимостью 100 или 250 см³ в соответствии с табл. 1, доводят объем до метки водой и перемешивают. В стакан вместимостью 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора в соответствии с табл. 1, разбавляют водой до 75 см³, добавляют 6 см³ раствора молибденовокислого аммония и на pH-метре устанавливают pH в интервале 1,5—1,7 раствором аммиака или раствором серной кислоты, раствор переводят в делительную воронку вместимостью 200—250 см³ и доводят водой до 100 см³. Перемешивают и оставляют на 10 мин. После этого вводят 2 см³ раствора лимонной кислоты, энергично перемешивают, приливают 5 см³ бутилового спирта для насыщения раствора, 20 см³ раствора азотной кислоты и снова энергично перемешивают. К раствору прибавляют 15 см³ бутилового спирта и осторожно, во избежание образования эмульсии, перемешивают, переворачивая воронку 30 раз. После полного расслоения фаз водный слой переводят во вторую делительную воронку вместимостью 200—250 см³, а органический слой — в делительную воронку вместимостью 120—150 см³, затем наливают 10 см³ бутилового спирта в первую воронку, осторожно ополаскивают стенки воронки и переводят бутиловый спирт во вторую делительную воронку, где находится водный слой. Воронку осторожно переворачивают 25—30 раз. После расслоения фаз

водный слой переводят в первую воронку, а органический слой присоединяют к первой порции органического экстракта. Экстракцию повторяют еще раз с 10 см^3 бутилового спирта. Из объединенных органических экстрактов по возможности полнее удаляют водные капельки, а затем промывают экстракты 50 см^3 промывного раствора, переворачивая воронку осторожно 20—25 раз. После расслоения водный слой отбрасывают, а органический переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют бутиловый спирт, 2—3 капли двухлористого олова и доливают до метки бутиловым спиртом. Раствор перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 610 нм. В качестве раствора сравнения используют бутиловый спирт. Через все стадии анализа проводят три контрольных опыта. Массу кремния находят по градуировочному графику.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть из семи стаканов вместимостью по 100 см^3 отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,005; 0,010; 0,015; 0,020; 0,025 и 0,030 мг кремния. Во все стаканы наливают воду до 75 см^3, добавляют 6 см^3 раствора молибденовокислого аммония, устанавливают pH раствора равным 1,5—1,7 и далее проводят анализ, как указано в п. 3.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий кремний.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям кремния строят градуировочный график.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3.4. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса кремния в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

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

m — масса навески никеля, соответствующая аликвотной части раствора, г.

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

4. МЕТОД ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в смеси азотной и хлорной кислот и упаривании раствора для удаления азотной кислоты до появления белых паров. Образующуюся кремниевую кислоту отфильтровывают, прокаливают до двуокиси кремния, охлаждают и взвешивают. Двуокись кремния удаляют фтористоводородной кислотой в виде четырехфтористого кремния. Остаток прокаливают и снова взвешивают. По разнице массы до и после удаления двуокиси кремния вычисляют массовую долю кремния.

4.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, растворы 1:1 и 1:29.

Кислота хлорная, плотностью 1,50 г/см^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, раствор 400 г/дм^3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

Навеску никеля массой 10 г растворяют в 50 см^3 раствора азотной кислоты и 20 см^3 хлорной кислоты. После растворения упаривают до появления белых паров и продолжают выпаривание в течение 15 мин. Раствор охлаждают, прибавляют 100 см^3 горячей воды и после растворения солей осадок отфильтровывают через два фильтра средней плотности. Осадок на фильтре промывают сначала 5—6 раз раствором серной кислоты 1:29, и затем 8—10 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, осторожно высушивают, не допуская воспламенения, и затем прокаливают при температуре от 1100 до 1200 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Осадок в тигле осторожно смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 2—3 капли раствора серной кислоты 1:1 и 3—5 см^3 раствора фтористоводородной кислоты, выпаривают до появления густых белых паров и затем досуха. Прокаливают при температуре от 1100 до 1200 °С, затем охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

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

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

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

0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

m — масса навески никеля, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *А.С. Черноусова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 19.07.99. Подписано в печать 04.08.99. Усл. печ. л. 0,93.
Уч.-изд. л. 0,73. Тираж 132 экз. С3440. Зак. 637.

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