

ФЕРРОСИЛИЦИЙ**Методы определения кальция**

Ferrosilicon. Methods for the determination of calcium

**ГОСТ
13230.8—81**Взамен
ГОСТ 13230.8—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 комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения кальция в ферросилиции (при массовой доле кальция от 0,05 до 0,50%).

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. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Ферросилиций растворяют в смеси азотной и фтористоводородной кислот, а затем азотную и фтористоводородную кислоты удаляют из раствора выпариванием с хлорной кислотой.

Мешающие определению кальция железо, алюминий и хром осаждают уротропином.

Определение кальция заканчивают титрованием анализируемого раствора трилоном Б на фотоэлектротитриметре в присутствии индикатора мурексида.



2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Титриметр лабораторный фотоэлектрический типа Т-1 или другого типа, обеспечивающий титрование в области 360 нм.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,51 или 1,67 г/см³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:4, 1:50.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962—67.

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

Уротропин технический по ГОСТ 1381—73, 30%-ный раствор.

Малахитовый зеленый, индикатор, спиртовой 0,2%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 40%-ный раствор.

Мурексид, индикатор: 0,4 г мурексида смешивают с 40 г хлористого натрия и тщательно растирают в ступке.

Железо (III) азотнокислое 9-водное по ГОСТ 4111—74, раствор: 145 г азотнокислого железа помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 800 см³ азотной кислоты (1:50), доливают этой же кислотой до метки и перемешивают. Содержание железа в растворе равно примерно 0,02 г/см³.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, 0,1 и 4%-ные растворы.

Метиловый красный по ГОСТ 5853—51, спиртовой 0,1%-ный раствор.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, стандартный азотнокислый раствор: 5 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°C, помещают в стакан вместимостью 800 см³ и растворяют в 200 см³ азотной кислоты (1:4). Раствор кипятят 5—10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе азотнокислого кальция приблизительно равна 0,0020 г/см³.

Массовую концентрацию в приготовленном растворе по кальцию устанавливают гравиметрическим методом. Для этого три аликвотные части раствора, по 10 см³ каждая, помещают в конические колбы вместимостью 250 см³, приливают 150 см³ горячей воды, 25 см³ 4%-ного раствора щавелевокислого аммония и оставляют раствор с выпавшим осадком щавелевокислого кальция в теплом месте в течение 10—15 мин. Затем прибавляют 2—3 капли метилового красного, нейтрализуют раствором аммиака до перехода окраски индикатора и еще 1 см³ в избыток. Раствор с осадком кипятят 10 мин, через 15—18 ч осадок щавелевокислого кальция отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 6—8 раз 0,1%-ным раствором щавелевокислого аммония. Фильтр с осадком

помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют и прокаливают в муфеле при температуре 1000—1100°C до постоянной массы. Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора кальция (C), выраженную в г/см³ кальция, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) \cdot 0,7147}{V},$$

где m — масса осадка окиси кальция, г;

m_1 — масса осадка контрольного опыта на загрязнение реактивов, г;

0,7147 — коэффициент пересчета окиси кальция на кальций;

V — объем аликвотной части раствора, см³.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией 0,005 моль/дм³: 1,88 г трилона Б помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, растворяют в 800—900 см³ воды, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают по стандартному образцу ферросилиция, близкому по составу и проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 2.3.

Массовую концентрацию трилона Б (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ кальция, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot m}{(V - V_1) \cdot 100},$$

где C_2 — массовая доля кальция в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

При отсутствии соответствующих стандартных образцов ферросилиция с известным содержанием кальция массовую концентрацию раствора трилона Б по кальцию можно установить по стандартному раствору кальция.

Для этого в платиновые чашки помещают соответствующие количества раствора азотнокислого кальция, приливают по 10 см³ раствора азотнокислого железа, по 10 см³ фтористоводородной и азотной кислот, выпаривают досуха и дальше анализ ведут, как указано в п. 2.3.

Массовую концентрацию раствора трилона Б (C_1), установленную по азотнокислому раствору кальция и выраженную в г/см³, вычисляют по формуле

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

где V — объем азотнокислого кальция, взятый на титрование, см³;
 C — массовая концентрация раствора азотнокислого кальция, выраженная в г/см³ кальция;
 V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция массой 1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и, сверх этого, еще 5 см³ в избыток. Чашку с раствором помещают на плиту, навеску полностью растворяют при нагревании, а затем раствор выпаривают досуха. В чашку приливают 10 см³ хлорной кислоты и снова выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, раствор нагревают до растворения солей, содержимое чашки переносят в стакан вместимостью 400 см³, прибавляют пять капель спирта и 100 см³ горячей воды. Раствор нейтрализуют аммиаком до выделения осадка гидратов, который растворяют в нескольких каплях соляной кислоты. Затем приливают 10 см³ раствора уротропина и нагревают в течение 10—15 мин при 70—80°C (кипячение раствора недопустимо). Содержимое стакана охлаждают, после чего раствор с осадком переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

Часть раствора отфильтровывают через сухой быстросфильрующий фильтр в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтра.

В стакан отбирают аликвотную часть раствора, равную 100 см³, прибавляют 3—4 капли раствора малахитового зеленого, приливают небольшими порциями, при интенсивном перемешивании, раствор гидроокиси натрия до обесцвечивания раствора и 6—8 капель в избыток (всегда расходуется примерно 5 см³ раствора гидроокиси натрия). После этого прибавляют 0,10—0,15 г смеси индикатора мурексида с хлористым натрием. В стакан осторожно опускают магнитный элемент, помещают стакан в гнездо фототитриметра, который включают за 5—7 мин до начала титрования, и включают мотор электромешалки. Раствор перемешивают 1—2 мин.

Не прекращая перемешивания, приливают из бюретки по каплям раствор трилона Б до тех пор, пока стрелка микроамперметра не остановится, что соответствует точке эквивалентности.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю кальция (X) определяют по формуле

$$X = \frac{C_1(V - V_1) \cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора трилона Б, выраженная в г/см³ кальция;

V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

V_1 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование контрольного опыта на загрязнение растворов, см³;

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

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении ферросилиция во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции кальция при длине волны 422,7 нм в пламени ацетилен-воздух.

Мешающее влияние железа устраняют введением хлорида стронция; подавление ионизации кальция в пламени устраняют хлоридом калия.

Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в последние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная, плотностью 1,67 и 1,51 г/см³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и 1:3.

Железо карбонильное.

Железо хлорнокислое, 1%-ный раствор: 10 г карбонильного железа растворяют в 50 см³ соляной кислоты (1:1), окисляют 2—3 см³ азотной кислоты и приливают 30 см³ хлорной кислоты. Раствор выпаривают до паров хлорной кислоты, которым дают выделяться в течение 2—3 мин. Соли растворяют в воде. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 50 мг/см^3 : $95,35 \text{ г}$ хлористого калия растворяют в 400 см^3 воды и после полного растворения раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 . Раствор доливают водой до метки, перемешивают и хранят в сосуде из полиэтилена.

Стронций хлористый по ГОСТ 4140—74, раствор с массовой концентрацией стронция 50 мг/см^3 : $152,15 \text{ г}$ соли растворяют в 400 см^3 воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доливают водой до метки и хранят в сосуде из полиэтилена.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76, стандартные растворы.

Раствор А: $2,497 \text{ г}$ углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°C , помещают в кварцевый стакан вместимостью 400 см^3 . Навеску соли углекислого кальция растворяют в 150 см^3 соляной кислоты (1:3) и после полного растворения охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 . Раствор разбавляют водой до метки, перемешивают и хранят в сосуде из полиэтилена.

Массовая концентрация кальция в растворе А соответствует приблизительно $0,001 \text{ г/см}^3$, точно ее устанавливают, как указано в п. 2.2, но из аликвотной части раствора 20 см^3 .

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доливают водой до метки, перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе Б равна $0,0001 \text{ г/см}^3$.

Раствор В: 100 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см^3 , доливают водой до метки, перемешивают.

Массовая концентрация кальция в растворе В равна $0,00005 \text{ г/см}^3$.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой $0,25 \text{ г}$ помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см^3 фтористоводородной кислоты, а затем по каплям 5 см^3 азотной кислоты. Стенки чашки обмывают небольшим количеством воды и нагревают до полного растворения навески. В случае неполного растворения навески приливают дополнительно 5 см^3 фтористоводородной кислоты. Затем к раствору приливают 15 см^3 хлорной кислоты и выпаривают раствор досуха. К сухому остатку приливают 3 см^3 хлорной кислоты и соли растворяют при нагревании в течение 2—3 мин. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , охлаждают, приливают по 2 см^3 растворов хлористого калия и хлористого стронция, доливают водой до метки и перемешивают. Полученный раствор вводят распылением в пламя

горелки и измеряют атомную абсорбцию. Измерение абсорбции анализируемых растворов, раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика. Измерение абсорбции проводят при длине волны 422,7 нм и при строго постоянном давлении воздуха и ацетилена.

3.3.2. Построение градуировочного графика при массовой доле кальция от 0,05 до 0,15%

В семь из восьми колб вместимостью 100 см³ каждая, вводят 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,0001; 0,00015; 0,0002; 0,00025; 0,0003; 0,00035 и 0,0004 г кальция. Восьмая колба, не содержащая стандартного раствора В, служит для проведения контрольного опыта на содержание кальция в реактивах. В каждую колбу вводят раствор хлорнокислого железа, из расчета содержания железа в навеске, и 3 см³ хлорной кислоты. Далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Построение градуировочного графика при массовой доле кальция свыше 0,15 до 0,5%

В шесть из семи колб вместимостью 100 см³ каждая вводят 3, 4, 6, 8, 10 и 14 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0003; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,001 и 0,0014 г кальция. Седьмая колба, не содержащая стандартного раствора Б, служит для проведения контрольного опыта на содержание кальция в реактивах. В каждую колбу вводят раствор хлорнокислого железа из расчета содержания железа в навеске и 3 см³ хлорной кислоты. Далее анализ ведут как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса кальция, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, г.

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

Массовая доля кальция, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,05 до 0,10	0,015
Св. 0,10 . 0,25	0,025
. 0,25 . 0,50	0,035

Изменение № 1 ГОСТ 13230.8—81 Ферросилиций. Методы определения кальция

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 28.04.84 № 1510 срок введения установлен

с 01.01.85

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Под обозначением стандарта на обложке и первой странице указать обозначение: (СТ СЭВ 4086—83).

Вводная часть. Заменить значение: 0,50 % на 0,60 %;

дополнить абзацем: «Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4086—83».

Пункт 2.1. Последний абзац изложить в новой редакции: «Определение кальция заканчивают титрованием анализируемого раствора трилоном Б на фотоэлектротитриметре в присутствии индикатора мурексида до получения минимального значения светопоглощения при длине волны 360—430 нм или визуальном титровании в присутствии индикатора флуорексона до погашения флуоресценции».

Пункт 2.2 дополнить абзацами (после тринадцатого): «Тимолфтален, индикатор.

Флуорексон, индикатор.

Смесь индикаторов тимолфталена и флуорексона: 0,4 г флуорексона смешивают с 0,4 г тимолфталена и тщательно растирают в ступке с 40 г хлористого натрия».

Пункт 2.3. Второй абзац после слов «и снова выпаривают досуха» дополнить словами: «Остаток охлаждают, снова приливают 10 см³ хлорной кислоты и выпаривание повторяют»;

пятый абзац. Заменить слова: («всегда расходуется примерно 5 см³ раствора гидроксида натрия»). После этого прибавляют 0,10—0,15 г смеси» на «(всег-

(Продолжение см. стр. 52)

да расходуется примерно 5 см³ раствора гидроокиси натрия, при этом рН раствора должен быть 12—13). При фотометрическом титровании прибавляют 0,10—0,15 г смеси»;

дополнить абзацем: «При визуальном титровании к раствору прибавляют 0,1 г смеси индикатора флуорексона с тимолфталейном, затем через 1—2 мин при постоянном перемешивании приливают раствор трилона Б до погашения зеленой флуоресценции раствора. При этом целесообразно титрование производить в темноте, освещая раствор сбоку».

Раздел 2 дополнить пунктом — 2.4.2: «2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в п. 3.4.2».

Пункт 3.3.1. Исключить слова: «Полученный раствор вводят распылением в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию. Измерение абсорбции анализируемых растворов, раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика. Измерение абсорбции проводят при длине волны 422,7 нм и при строго постоянном давлении воздуха и ацетилена».

Раздел 3 дополнить пунктом — 3.3.4: «3.3.4. Атомную абсорбцию кальция измеряют параллельно в растворах пробы, контрольного опыта на загрязнение реактивов и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 422,7 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена».

Градуировочный график строят по результатам, полученным путем вычитания значения абсорбции раствора, не содержащего стандартного раствора кальция, из значений абсорбции растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующих им содержаниям кальция.

По результатам, полученным путем вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции раствора пробы, находят массу кальция в растворе пробы по градуировочному графику».

Пункт 3.4.2. Таблица. Заменить значение: 0,50 на 0,60.

(ИУС № 8 1984 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 13230.8—81 Ферросилиций. Методы определения кальция
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
СССР по стандартам от 19.02.87 № 279

Дата введения 01.01.88

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

Пункт 2.2. Заменить слова: «30 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³», «0,2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³», «40 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 400 г/дм³», «0,1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³» (2 раза), «4 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³»;

(Продолжение см. с. 50)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.8—81)

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

исключить слова: «по ГОСТ 5853—51».

Пункты 2.2, 2.3, 3.3.1 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоглерида».

Пункты 2.4.2, 3.4.2 изложить в новой редакции: «Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в таблице».

Пункт 3.2. Заменить слова: «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³».

(ИУС № 5 1987 г.)