

ФЛЮСЫ СВАРОЧНЫЕ ПЛАВЛЕННЫЕ
Методы определения оксида кремния
Melted welding fluxes.
Methods of silicon oxide determination

ГОСТ
22974.2-85

Взамен
ГОСТ 22974.1-78

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 декабря 1985 г. № 4474 срок действия установлен

с 01.01.87

до 01.01.94

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический метод определения оксида кремния (при массовой доле оксида кремния от 10,0 до 50,0 %), фотометрический метод определения оксида кремния (при массовой доле оксида кремния от 5,0 до 25,0 %) и гравиметрический метод определения оксида кремния с доопределением в фильтрате остаточного оксида кремния фотометрическим методом (при массовой доле оксида кремния от 10,0 до 50,0 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22974.0—85.

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении навески флюса со смесью калия углекислого-натрия углекислого и тетрабората натрия или борной кислоты, разложении плава в соляной кислоте и выделении образовавшейся кремниевой кислоты в осадок выпариванием раствора досуха. Массовую долю оксида кремния определяют по разнице в массе до и после обработки фтористоводородной кислотой.

2.2. Реактивы и растворы

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 5:95.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный по ГОСТ 22974.1—85.

Спирт метиловый по ГОСТ 6995—77.

Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300—72.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³.

Плавень: смешивают пять массовых частей калия углекислого-натрия углекислого и одну массовую часть натрия тетраборнокислого или борной кислоты.

2.3. Проведение анализа

Навеску флюса массой 0,5 г сплавляют с 6 г плавня в платиновом тигле с крышкой при 950—1050 °С в течение 30 мин. Плав выливают на полированную пластину из нержавеющей стали.

Тигель, крышку и плав помещают в фарфоровую чашку диаметром 12—13 см, приливают 50 см³ соляной кислоты (1:1). Для предупреждения разбрызгивания чашку покрывают стеклом. После разложения плава тигель и крышку извлекают и тщательно обмывают водой. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 20—25 см³ соляной кислоты и 20—25 см³ метилового или этилового спирта. Раствор выпаривают досуха. Операцию выпаривания с соляной кислотой и спиртом повторяют. К сухому остатку приливают 20—25 см³ соляной кислоты, нагревают, приливают 70—80 см³ горячей воды и нагревают до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (5:95) и несколько раз горячей водой. Осадок сохраняют. Из фильтрата вновь выделяют остатки кремниевой кислоты, как описано выше, но без обработки спиртом. Осадок сохраняют.

Фильтрат выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 30—35 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 7—10 см³ желатина, перемешивают, оставляют на 10—15 мин. Приливают 50—60 см³ горячей воды, перемешивают и отфильтровывают на фильтр «белая лента», содержащий фильтробумажную массу.

Осадок кремниевой кислоты промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (5:95) и несколько раз горячей водой.

Осадки кремниевой кислоты объединяют, помещают в платиновый тигель, сушат и прокаливают при 950—1050 °С 30—35 мин,

охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. К прокаленному осадку приливают 5—10 капель серной кислоты (1:1), 5—8 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 950—1050 °С в течение 3—5 мин, охлаждают и взвешивают.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса тигля с прокаленным осадком оксида кремния до обработки фтористоводородной кислотой, г;

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

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

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

m — масса навески флюса, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Массовая доля оксида кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 5,00 до 10,00 включ.	0,20
Св. 10,0 » 20,0 »	0,3
» 20,0 » 50,0 »	0,5

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Ионы кремния в слабокислой среде реагируют с аммонием молибденовокислым, образуя при этом кремнемолибденовую гетерополиоксиду желтого цвета. При восстановлении последней тиомочевинной в присутствии катализатора — сернокислой меди образуется окраска молибденовой сини за счет восстановления молибдена, входящего в состав гетерополиоксиду. Интенсивность окраски молибденовой сини измеряют при длине волны 810 нм на спектрофотометре или на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощенного слоя 10 мм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и растворы с молярной концентрацией эквивалента 0,15 и 8 моль/дм³. Готовят растворы: 0,15 моль/дм³ — 5 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1000 см³; 8 моль/дм³ — 230 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1000 см³.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Медь (II) серноокислая 5-водная по ГОСТ 4165—78, раствор: 20,0 г серноокислой меди растворяют в 200 см³ воды, прибавляют 15 см³ концентрированной серной кислоты и разбавляют до 1000 см³.

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 0,02 г/см³.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный по ГОСТ 22974.1—85.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор с массовой концентрацией 0,07 г/см³.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, раствор с массовой концентрацией 0,05 г/см³.

Для перекристаллизации 250 г реактива растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80 °С, раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до комнатной температуры, приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта, дают осадку отстояться в течение одного часа и отфильтровывают его на фильтр «белая лента», помещенный в воронку Бюхнера, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Плавление: смешивают пять массовых частей углекислого калия-натрия и одну массовую часть натрия тетраборнокислого или борной кислоты.

Стандартные растворы двуокиси кремния.

Раствор А: 0,2 г прокаленной при 950—1050 °С до постоянной массы двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с крышкой с 2 г натрия углекислого безводного при температуре 950—1050 °С в течение 15—20 мин. Охлажденный плав выщелачивают в растворе углекислого натрия с массовой концентрацией 0,01 г/см³. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки раствором углекислого натрия с массовой концентрацией 0,01 г/см³.

Раствор А с массовой концентрацией двуокиси кремния 0,0002 г/см³; хранят в полиэтиленовой бутылке.

Массовую концентрацию раствора двуокиси кремния уточняют гравиметрическим методом: 100 см³ раствора А переносят в фарфоровую чашку диаметром 12—13 см и приливают 20—25 см³ соляной кислоты (1:1). Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 10—15 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают, приливают 70—80 см³ горячей воды и нагревают до кипения. Кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества фильтробумажной массы. Осадок промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой (5:95) и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в фарфоровую чашку, в которой проводили осаждение кремниевой кислоты и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 15—20 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения солей. К раствору приливают 7—10 см³ желатина, перемешивают, оставляют на 10—15 мин. Приливают 50—60 см³ горячей воды, перемешивают и отфильтровывают на фильтр «белая лента», содержащий фильтробумажную массу.

Осадок кремниевой кислоты промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой (5:95) и 2—3 раза горячей водой.

Осадки кремниевой кислоты объединяют, помещают в платиновый тигель, сушат и прокаливают при 950—1050 °С в течение 30—35 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. К прокаленному осадку приливают 5—10 капель серной кислоты (1:1), 5—8 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 950—1050 °С в течение 3—5 мин, охлаждают и взвешивают.

Массовую концентрацию раствора оксида кремния (С), выраженную в г/см³, вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)}{100},$$

где m_1 — масса тигля с осадком оксида кремния, г;

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

m_3 — масса тигля с осадком в контрольном анализе, г;

m_4 — масса тигля с остатком в контрольном анализе после обработки фтористоводородной кислотой, г;

100 — объем раствора А, см³.

Раствор Б: 25 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

Раствор Б с массовой концентрацией оксида кремния $0,00005 \text{ г/см}^3$.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску флюса массой $0,1 \text{ г}$ сплавляют в платиновом тигле с 3 г плавня при температуре $950\text{—}1050 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение $10\text{—}15 \text{ мин}$. Охлажденный тигель с плавом помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 см^3 , в который предварительно налито 150 см^3 воды и 15 см^3 концентрированной серной кислоты. После разложения плава тигель и крышку вынимают, обмывая их над стаканом. Если раствор окрашен в розовый цвет, то прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до его обесцвечивания. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , доводят водой до метки и снова переносят в полиэтиленовый стакан.

Отбирают аликвотную часть раствора $3\text{—}10 \text{ см}^3$ (в зависимости от содержания оксида кремния во флюсе) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , приливают 20 см^3 $0,15 \text{ моль/дм}^3$ раствора серной кислоты, 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония с массовой концентрацией $0,05 \text{ г/см}^3$. Раствор перемешивают и дают постоять в течение 10 мин для полного развития желтой окраски. Затем приливают 15 см^3 8 моль/дм^3 раствора серной кислоты, 5 см^3 раствора сернокислой меди и 25 см^3 раствора тиомочевины, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 810 нм или фотоэлектроколориметре с красным светофильтром в кювете с толщиной слоя 10 мм . В качестве раствора сравнения служит контрольная проба, проведенная через весь ход анализа.

Массу оксида кремния находят по градуировочному графику.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В девять мерных колб вместимостью по 100 см^3 последовательно вносят $2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 \text{ см}^3$ раствора Б, что соответствует $0,0001; 0,00015; 0,00020; 0,00025; 0,00030; 0,00035; 0,00040; 0,00045; 0,00050 \text{ г}$ оксида кремния.

В десятую колбу, используемую для приготовления раствора сравнения, вносят 2 см^3 раствора углекислого натрия с массовой концентрацией $0,01 \text{ г/см}^3$, приливают 20 см^3 $0,15 \text{ моль/см}^3$ раствора серной кислоты и далее проводят анализ по п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

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

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

где m_1 — масса оксида кремния, найденная по градуировочному графику, г;

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

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в таблице.

4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА КРЕМНИЯ С ДООПРЕДЕЛЕНИЕМ В ФИЛЬТРАТЕ ОСТАТОЧНОЙ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

4.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении навески флюса со смесью калия углекислого-натрия углекислого и натрия тетраборнокислого или борной кислоты, растворении плава в соляной кислоте, выделении образовавшейся кремниевой кислоты в осадок однократным выпариванием досуха, и доопределением оставшейся в фильтрате кислоты фотометрическим методом.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, с молярной концентрацией эквивалента 0,15 и 8 моль/дм³. Готовят растворы: 0,15 моль/дм³—5 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1000 см³; 8 моль/дм³ — 230 см³ концентрированной серной кислоты разбавляют водой до 1000 см³.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 5:95.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, с массовой концентрацией 0,05 г/см³ (п. 3.2).

Калий углекислый-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Медь (II) сернокислая по ГОСТ 4165—78.

Натрий тетраборнокислый по ГОСТ 4199—76, обезвоженный по ГОСТ 22974.2—85.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79 и раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор массовой концентрацией 0,07 г/см³.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Пламень: смешивают пять массовых частей углекислого калия-натрия и одну массовую часть тетраборнокислого натрия или борной кислоты.

Стандартные растворы оксида кремния — по п. 3.2.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску флюса массой 0,5 г сплавляют с 6 г плавня в платиновом тигле с крышкой при температуре 950—1050 °С в течение 30—35 мин. Плав выливают на полированную пластинку из нержавеющей стали.

Тигель, крышку и сплав помещают в фарфоровую чашку диаметром 12—13 см, приливают 50 см³ соляной кислоты (1:1). Для предупреждения разбрызгивания чашку накрывают стеклом. После разложения плава тигель и крышку извлекают и тщательно обмывают водой. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 20 см³ соляной кислоты, нагревают, приливают 70—80 см³ горячей воды и нагревают до кипения. Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на фильтр «белая лента», промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (5:95) и несколько раз горячей водой. Раствор фильтруют в полиэтиленовый стакан. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки.

Отбирают аликвотную часть 20—25 см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ и далее по п. 3.3.1.

Осадок кремниевой кислоты помещают в платиновый тигель, сушат, прокаливают при 950—1050 °С и далее по п. 2.3.

4.3.2. Построение градуировочного графика — по п. 3.3.2.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю оксида кремния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = X_2 + X_3,$$

где X_2 — массовая доля оксида кремния, определенная гравиметрически, %;

X_3 — массовая доля оксида кремния, определенная фотометрически, %.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в таблице.