

ГОСТ 21639.7—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЛЮСЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИСТОГО
КАЛЬЦИЯ

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ,
МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

Минск

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Российской Федерацией — Техническим комитетом ТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

ВНЕСЕН Техническим секретариатом Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации 17 февраля 1993 г.

За принятие проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|--------------------------|---|
| Республика Армения | Аргосстандарт |
| Республика Беларусь | Белстандарт |
| Республика Казахстан | Госстандарт Республики Казахстан |
| Республика Молдова | Молдовастандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Туркменистан | Туркменгосстандарт |
| Республика Узбекистан | Узгосстандарт |
| Украина | Госстандарт Украины |

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 14.06.95 № 302 межгосударственный стандарт ГОСТ 21639.7—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1996 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 21639.7—76

© ИПК Издательство стандартов, 1995

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|-----------------------------|---|
| 1 Область применения | 1 |
| 2 Нормативные ссылки | 1 |
| 3 Общие требования | 2 |
| 4 Пирогидролитический метод | 2 |
| 5 Титриметрический метод | 6 |

Флюсы для электрошлакового переплава

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ

Fluxes for electroslag remelting
Methods for determination of calcium fluoride

Дата введения 1996—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает пиролизный и титриметрический методы определения фтористого кальция в флюсах для электрошлакового переплава при массовой доле от 8 до 95%.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия
- ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
- ГОСТ 1027—67 Свинец уксуснокислый. Технические условия
- ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 3770—75 Аммоний углекислый. Технические условия
- ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4234—77 Калий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 4470—79 Марганца (IV) окись. Технические условия
- ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия
- ГОСТ 5962—67 Спирт этиловый ректифицированный. Технические условия
- ГОСТ 9428—73 Кремний (IV) оксид. Технические условия
- ГОСТ 10216—75 Висмута (III) окись. Технические условия
- ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия

ГОСТ 21639.0—93 Флюсы для электрошлакового переплава. Общие требования к методам анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 21639.0.

4 ПИРОГИДРОЛИЗНЫЙ МЕТОД

4.1 Сущность метода

Метод основан на разложении фтористого кальция водяными парами в трубчатой печи при температуре 1250—1350 °С с катализатором многокомпонентным или окисью алюминия.

Выделяющаяся при пиролизе фтористоводородная кислота поглощается титрованным раствором гидроксида натрия.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для определения массовой доли фтористого кальция (рисунок 1) состоит из баллона с кислородом 1, снабженного редукционным вентилем; промывной склянки для очистки кислорода 2, заполненной раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³; шарообразной трубки 3, заполненной ватой и служащей для улавливания гидроксида, уносимой кислородом; колбы 4 для получения пара; трубки 5 (из нержавеющей стали или латуни) с внутренним диаметром 1,2—1,5 мм, соединяющейся резиновой пробкой с кварцевой трубкой 6 с внутренним диаметром 20—22 мм, длиной 550 мм; платино-платинородиевой термопары 7, подключенной к автоматическому потенциометру типа КСП-2; фарфоровой лодочки 8 № 2—9 по ГОСТ 9147 (перед применением лодочку прокалывают при рабочей температуре в течение 4—5 мин); двухтрубчатой печи 9 с силитовыми нагревателями, обеспечивающими нагревание до температуры 1350 °С (печь должна иметь наклон 3—4° в сторону приемника); амперметра 10 со шкалой 50А для контроля силы тока нагревателя; холодильника 11; держателя 12; бюретки 13 с автоматическим нулем, склянки 14 с титрованным раствором гидроксида натрия; поглотительного сосуда 15; магнитной мешалки 16; барботера 17; шлифа М14 18, соединяющего кварцевую трубку с барботером; автотрансформатора 19 типа РНО-250—10.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³.

Висмута (III) окись по ГОСТ 10216.

Вольфрама окись.

Марганца (IV) окись по ГОСТ 4470.

Катализатор многокомпонентный ($\text{WO}_3\text{:Bi}_2\text{O}_3\text{:MnO}_2=1:1:0,8$).

Алюминия окись.

Индикатор метиловый красный.

Индикатор метиленовый синий (медицинский).

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962 или ГОСТ 18300.

Индикатор смешанный: 0,125 г метилового красного растирают в фарфоровой ступке с 0,083 г метиленового синего, затем растворяют в 100 см³ этилового спирта. При растворении индикатор растирают в ступке пестиком.

Индикаторная вода: к 1 дм³ кипяченой воды приливают 2 см³ смешанного индикатора.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ и массовой концентрацией 200 г/дм³.

Массовую концентрацию раствора гидроокиси натрия (Т), выраженную в г фтора на 1 см³, проверяют по соляной кислоте и рассчитывают по формуле

$$T = \frac{18,998 \cdot M}{1000} \quad (1)$$

где 18,998 — грамм-эквивалент фтора;

М — молярность раствора гидроокиси натрия.

Массовую концентрацию раствора гидроокиси натрия (Т), выраженную в г фтористого кальция на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{Cm}{(V - V_1) \cdot 100} \quad (2)$$

где С — массовая доля фтористого кальция в стандартном образце, %;

т — масса навески стандартного образца, г;

V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование выделившейся фтористоводородной кислоты, см³;

V₁ — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

4.3 Проведение анализа

Навеску флюса массой 0,1—0,2 г (0,1 г — при массовой доле фтористого кальция более 50,0 %) помещают в фарфоровую лодочку, в которую предварительно внесено двукратное количество катализатора и тщательно перемешивают. Лодочку помещают в кварцевую трубку, нагретую до температуры 1250—1350 °С. Труб-

ку быстро закрывают резиновой пробкой с металлическим соплом, через которое пропускают кислород, насыщенный водяным паром со скоростью 2—3 см³/с.

Образовавшаяся в процессе пиролиза фтористоводородная кислота уносится кислородом с водяным паром через холодильник в приемник.

В приемник предварительно приливают 100—150 см³ индикаторной воды при массовой доле фтористого кальция до 30 % и 150—250 см³ при массовой доле фтористого кальция более 30 %. Выделившуюся фтористоводородную кислоту оттитровывают гидроокисью натрия с массовой концентрацией 0,05 моль/дм³ до изменения окраски раствора из сиреневой в зеленый цвет. Время гидролиза выбирается экспериментально для каждой установки, с увеличением массовой доли фтористого кальция время гидролиза увеличивается с 10 до 20 мин.

По количеству связанной фтористоводородной кислоты с гидроокисью натрия определяют массовую долю фтористого кальция.

Массовую концентрацию гидроокиси натрия устанавливают по стандартному образцу флюса с соответствующим содержанием фтористого кальция.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю фтористого кальция (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T(V - V_1) \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где T — массовая концентрация раствора гидроокиси натрия, выраженная в г фтористого кальция на 1 см³ раствора;

V — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески, г.

Если массовая концентрация гидроокиси натрия выражается в г/см³ фтора, вводится коэффициент пересчета с фтора на фтористый кальций—2,0547.

4.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фтористого кальция приведены в таблице 1.

Таблица 1 — Нормативы контроля точности

| Массовая доля фтористого кальция, % | Допускаемые расхождения, % | | | | |
|-------------------------------------|---|--|--------------------------------|--------------------------------|---|
| | погрешности результатов анализа, Δ | двух средних по результатам анализа, вычисленных в равных условиях d_k | двух параллельных опытов d_2 | трех параллельных опытов d_3 | результатов анализа на стандартного образца от среднего значения δ |
| От 8 до 20 включ | 0,5 | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 0,3 |
| Св. 20 » 50 » | 0,8 | 1,0 | 0,8 | 1,0 | 0,5 |
| > 50 » 95 » | 1,1 | 1,4 | 1,2 | 1,4 | 0,7 |

5 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

5.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении ионов фтора в виде фторхлорида свинца. Избыток свинца титруют раствором трилона Б. Пробу флюса переводят в раствор сплавлением их с натрием углекислым в платиновых тиглях. Алюминий отделяют в виде гидроокиси углекислым аммонием.

5.2 Реактивы и растворы

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:4.

Аммоний углекислый по ГОСТ 3770.

Метиловый оранжевый индикатор, водный раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³.

Кислота уксусная по ГОСТ 61.

Натрий хлористый по ГОСТ 4232, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный 1:1.

Калий хлористый по ГОСТ 4234.

Индикатор эриохром черный Т: 0,2 г индикатора растирают с 20 г хлористого калия.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463.

Стандартный раствор 2,21 г фтористого натрия растворяют в 200 см³ воды и раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,001 г фтора.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм³: 25 г уксуснокислого свинца растворяют в 200—300 см³ воды с добавлением 10 см³ уксусной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки, перемешивают, если раствор мутный — фильтруют.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³: 9,3 г трилона Б растворяют в 250—300 см³ воды. Раствор отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора трилона Б устанавливают следующим образом: 3 г углекислого натрия помещают в платиновый тигель, прибавляют 0,2 г растертой двуокиси кремния, сверху присыпают 0,5 г углекислого натрия, тигель закрывают крышкой и сплавляют в муфеле при температуре от 950 до 1000 °С в течение 15 мин. Тигель и крышку помещают в стакан вместимостью 250—300 см³; приливают 50 см³ горячей воды, выщелачивают при нагревании. Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают несколько раз водой и приливают 25 см³ стандартного раствора фтора, переносят содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой, перемешивают. Раствор фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр средней плотности, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 2—3 капли метилового оранжевого, нейтрализуют азотной кислотой до перехода окраски раствора из красной в оранжевую. Прибавляют 5 г углекислого аммония и кипятят до удаления запаха аммиака, добавляют 20 см³ горячей воды, отфильтровывают в стакан вместимостью 300 см³ через фильтр средней плотности, промывают 8—10 раз горячей водой. Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому азотной кислотой до перехода окраски раствора из оранжевой в красную. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты, 20 см³ раствора хлористого натрия и из бюретки приливают 30 см³ уксуснокислого свинца. Раствор перемешивают, нагревают до температуры 60—70 °С, снова перемешивают до выпадения осадка и оставляют на 12 ч. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают, затем фильтруют в сухую колбу вместимостью 250 см³ через сухой фильтр. Аликвотную часть раствора 50 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ винной кислоты, 10 см³ аммиа-

ка, 0,1 г индикатора эриохром черного T и титруют избыток свинца раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиренево-фиолетовой в голубую

Массовую концентрацию трилона Б (T), выраженную в г фтористого кальция на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{CV \cdot 2,0547}{V_1 - V_2 K}, \quad (4)$$

где C — массовая концентрация раствора фтористого натрия, выраженная в г фтора на 1 см³ раствора, г/см³;

V — объем стандартного раствора фтористого натрия, см³,
2,0547 — коэффициент пересчета фтора на фтористый кальций,

V_1 — объем раствора уксуснокислого свинца, взятого с избытком, см³,

V_2 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см³;

K — соотношение между объемами растворов уксуснокислого свинца и трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_3}{V_4}, \quad (5)$$

где V_3 — объем раствора уксуснокислого свинца, взятого на титрование, см³;

V_4 — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см³

Соотношение K определяют следующим образом 5 см³ раствора уксуснокислого свинца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ воды, 10 см³ винной кислоты, 10 см³ аммиака, 0,1 г индикатора эриохром черного T и титруют до перехода окраски из сиренево-фиолетовой в голубую

5.3 Проведение анализа

Навеску флюса массой 0,2 г при массовой доле фтористого кальция до 50 % или 0,1 г при массовой доле фтористого кальция более 50 % помещают в платиновый тигель, прибавляют 0,2 г растертой двуокиси кремния, 3 г углекислого натрия, перемешивают, сверху пробу присыпают 0,5 г углекислого натрия Тигель закрывают крышкой и пробу осторожно сплавляют сначала в менее горячей зоне муфеля, затем выдерживают при температуре 950—1000 °С в течение 15 мин Горячий плав выливают на полированную пластину из нержавеющей стали Застывший плав и тигель помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 100 см³ горячей воды и кипятят до полного разложения плава Тигель и крышку извлекают из стакана, обмывают несколько раз теплой водой Раствор с осадком охлаждают, переносят в мерную колбу

вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр средней плотности, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 2—3 капли метилового оранжевого и нейтрализуют азотной кислотой до перехода окраски раствора из красной в оранжевую. Прибавляют 5 г углекислого аммония и кипятят до удаления запаха аммиака (при этом кремниевая кислота и алюминий выделяются в виде студенистого осадка), затем добавляют 20 см³ горячей воды, отфильтровывают в стакан вместимостью 300 см³ через фильтр средней плотности и промывают горячей водой 8—10 раз. Фильтрат нейтрализуют по метиловому оранжевому азотной кислотой до перехода окраски раствора из оранжевой в красную. Прибавляют 10 капель уксусной кислоты, 20 см³ раствора хлористого натрия, из бюретки приливают уксуснокислый свинец — 30 см³ при массовой доле фтористого кальция до 50 %, 40 см³ — свыше 50 %. Раствор перемешивают, нагревают до температуры 60—70 °С, снова перемешивают до выпадения осадка и оставляют на 12 ч. Содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают, фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу вместимостью 250 см³.

Аликвотную часть раствора 50 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ винной кислоты, 10 см³ аммиака, 0,1 г индикатора эриохрома черного Т и титруют избыток свинца раствором трилона Б до перехода окраски раствора из сиренево-фиолетовой в голубую.

На протяжении всего анализа проводят контрольный опыт.

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю фтористого кальция (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1 K) T \cdot 100}{m} \quad (6)$$

где V — объем раствора уксуснокислого свинца, взятый для осаждения фтор-иона, см³;

V₁ — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование избытка уксуснокислого свинца, см³;

K — соотношение между объемами растворов уксуснокислого свинца и трилона Б, устанавливают по контрольному опыту;

T — массовая концентрация трилона Б, выраженная в г фтористого кальция на 1 см³ раствора, г/см³;

m — масса навески, г.

5.4.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли фтористого кальция приведены в таблице.

УДК 66.046.52:546.41'161:006.354 ОКС 71.040.040 В09 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: флюсы, электрошлаковый переплав, методы определения фтористого кальция, пиролизный метод, титриметрический метод, реактивы, раствор, массовая доля
