

ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ**Методы определения кремния**

Alloy cast iron
Methods for determination of silicon

ГОСТ**2604.3—83***

Взамен
ГОСТ 2604.3—77

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 8 июля 1983 г. № 3035 срок действия установлен

с 01.07.84до 01.07.89**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения кремния (при массовой доле от 0,05 до 5,0 %), гравиметрический метод определения кремния (при массовой доле от 0,10 до 6,0 %) в легированном чугуне.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 2604.0—77.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ**2.1. Сущность метода**

Метод основан на образовании желтого кремнемолибденового комплекса, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

Мешающее влияние фосфорномолибденового комплекса устраняется добавлением щавелевой кислоты при растворении в соляной кислоте и лимонной — при растворении в серной кислоте. Мышьяковомолибденовый комплекс образуется только при температуре кипения раствора.

Издание официальное**Перепечатка воспрещена**

* Переиздание (март 1986 г.) с Изменением № 1, утвержденным в марте 1986 г. (ИУС 6—86).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:3,5.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³, свежеприготовленный.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69.

Смесь лимонной и аскорбиновой кислот, свежеприготовленная: 2,5 г лимонной и 0,5 г аскорбиновой кислот растворяют в 100 см³ воды.

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

Железо карбонильное особой чистоты.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³, перекристаллизованный из спиртового раствора.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 см³ воды при 70—80 °С. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр «синяя лента» в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают и выдерживают в проточной воде в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера с фильтром средней плотности «белая лента». Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 см³ и высушивают на воздухе.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий кремнекислый, стандартный раствор, с массовой концентрацией кремния 0,0002 г/см³: 0,2140 г двуокиси кремния, прокаленной до постоянной массы при 1000—1100 °С, помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г углекислого натрия, перемешивают, закрывают крышкой и сплавляют при 1000—1100 °С. Тигель охлаждают, ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ воды и нагревают до полного растворения плава.

Раствор кремнекислого натрия фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, фильтр промывают 3—5 раз горячей водой и отбрасывают. Раствор в колбе охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор кремнекислого натрия хранят в полиэтиленовой или кварцевой посуде.

Определение массовой концентрации стандартного раствора: 50 см³ стандартного раствора помещают в стакан вместимостью 300—400 см³. Далее определение проводят по п. 3.3.

Массовую концентрацию (X) стандартного раствора, выраженную в г/см³ кремния, вычисляют по формуле

$$T = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,4675}{50},$$

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

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

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

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

0,4675 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

50 — объем стандартного раствора, взятого для анализа, см³.

2.1; 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Солянокислый метод определения при массовой доле кремния от 0,05 до 1,0 %.

Навеску чугуна массой 0,2 г помещают в стакан или коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане 3—5 мин. Приливают 1 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески. Затем приливают 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³ и промывают осадок на фильтре 3—4 раза небольшими порциями горячей воды.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 900—1000 °С. После охлаждения в эксикаторе содержимое тигля сплавляют с 0,5 г углекислого натрия или углекислого калия-натрия при 1000—1100 °С.

Тигель с плавом охлаждают, ополаскивают внешние стенки тигля водой и помещают в стакан вместимостью 200 см³. Плавыщелачивают в 20—25 см³ воды при нагревании. Раствор охлаждают и присоединяют к основному фильтрату, доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 150—200 см³, отбрасывая первые порции раствора, предварительно ополоснув ими колбу.

В две мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ раствора, по 50 см³ воды, и в одну из них добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония; раствор второй колбы используют в качестве раствора сравнения. Появление

осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденово-кислого аммония свидетельствует о рН 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Через 15 мин после добавления раствора молибденовокислого аммония приливают последовательно по 5 см³ серной кислоты, по 5 см³ раствора щавелевой кислоты и по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты. После добавления каждого реактива растворы перемешивают, доливают водой до метки, перемешивают и выдерживают в течение 20 мин при (20 ± 4) °С.

Величину оптической плотности растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 830 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны (630 ± 20) нм (красный светофильтр) в кювете оптимального размера относительно раствора сравнения.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом поправки контрольного опыта находят массу кремния по градуировочному графику.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В восемь стаканов вместимостью 100 см³ помещают по 0,2 г карбонильного железа и в семь из восьми 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора кремния, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016 и 0,00020 г кремния в 100 см³ фотометрируемого раствора. Раствор в восьмом стакане, не содержащий кремний, используют в качестве раствора сравнения.

В каждый стакан приливают по 20 см³ соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане 3—5 мин, затем по 1 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения навески, затем приливают по 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Растворы из стаканов переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³ помещают аликвотные части раствора по 10 см³, по 50 см³ воды и по 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Появление осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденовокислого аммония свидетельствует о рН 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Далее определение проводят по п. 2.3.1.

По найденным значениям оптической плотности анализируемых растворов с учетом поправки контрольного опыта и соответствующих им значениям концентраций кремния строят градуировочный график.

2.3.1; 2.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.3. Сернокислотный метод определения при массовой доле кремния от 0,05 до 5,0 %.

Навеску чугуна массой в соответствии с табл. 1а помещают в стакан вместимостью 200—250 см³, приливают 50 см³ серной кислоты (1:20), накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при слабом кипячении. Затем приливают 10 см³ азотной кислоты (1:3,5) и кипятят 5 мин, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой, перемешивают и фильтруют в сухую колбу через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первую порцию фильтрата. Отбирают аликвотные части раствора в две мерные колбы вместимостью 100 см³ в соответствии с табл. 1а, в одну из них приливают 5 см³ раствора молибденовокислого аммония, во вторую 5 см³ воды, перемешивают и выдерживают 5 мин при массовой доле кремния до 0,5 % и 3 мин свыше 0,5 %. Затем в обе колбы приливают 5 см³ серной кислоты (1:1), 5 см³ смеси лимонной и аскорбиновой кислот и выдерживают 10 мин при массовой доле кремния до 0,5 % и 5 мин свыше 0,5 %.

Таблица 1а

Массовая доля кремния, %	Масса навески чугуна, г	Масса навески, карбонильного же- леза, г	Аликвотная часть анализируемого раствора, см ³
От 0,05 до 0,5	0,2	0,2	10
Св. 0,5 » 5,0	0,1	0,1	5

Растворы в колбах доводят до метки и перемешивают.

Раствор второй колбы служит раствором сравнения.

Величину оптической плотности растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 830 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны (630 ± 20) нм (красный светофильтр) в кювете оптимального размера относительно раствора сравнения.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом поправки контрольного опыта находят массу кремния по градуировочному графику.

2.3.4. Построение градуировочных графиков

В семь мерных колб вместимостью 200 см³ помещают навески карбонильного железа в соответствии с табл. 1а, приливают 50 см³ серной кислоты (1:20), растворяют при слабом кипячении. Затем приливают 10 см³ азотной кислоты (1:3,5) и кипятят 5 мин. Растворы охлаждают.

В шесть мерных колб последовательно приливают стандартный раствор кремнекислого натрия 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ (при массовой доле кремния 0,05—0,5 %) и 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 см³ (при массовой доле кремния 0,5—5,0 %), что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г и

0,0000125; 0,000025; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,000125 г кремния в 100 см³ фотометрируемого раствора.

Седьмая колба служит для проведения контрольного опыта.

Растворы в мерных колбах вместимостью 200 см³ доливают водой до метки и перемешивают.

Из каждой колбы отбирают аликвотную часть раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ в соответствии с табл. 1а и далее определение проводят по п. 2.3.3.

По найденным значениям оптической плотности анализируемых растворов с учетом поправки контрольного опыта и соответствующим им значениям концентраций кремния строят градуировочный график.

2.3.3; 2.3.4. (Введены дополнительно, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески чугуна, соответствующая аликвотной части раствора, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице (см. с. 6).

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кремния в процессе конденсационной полимеризации в виде кремневой кислоты, ее дальнейшей дегидратации высушиванием и прокаливанием, и взвешивании полученной безводной полимерной двуокиси кремния.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Электропечь муфельная с температурой нагрева 1000—1100 °С.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 2.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь кислот для растворения: 2 дм³ серной кислоты осторожно вливают тонкой струей при непрерывном перемешивании в 5,5 дм³ воды. После охлаждения раствора прибавляют 1,5 дм³ азотной кислоты и перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 20.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

Массу навески чугуна 2,0 г (при массовой доле кремния от 0,10 до 1,0 %) и 1,0 г (при массовой доле кремния свыше 1,0 до 6,0 %) помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, осторожно приливают 30—75 см³ смеси кислот и накрывают часовым стеклом.

После прекращения бурной реакции стакан ставят на горячую плиту и после растворения снимают часовое стекло, ополаскивают его водой и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, которым дают выделяться в течение 2—3 мин.

Снимают стакан с плиты, дают охладиться и осторожно по стенкам приливают 15 см³ соляной кислоты (1 : 1), слегка перемешивая содержимое стакана. Через 1—2 мин приливают 120 см³ горячей воды, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до 60—70 °С, время от времени перемешивая стеклянной палочкой до полного растворения всех растворимых солей.

Осадок быстро отфильтровывают на беззольный фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок промывают горячей соляной кислотой (1 : 20) до отрицательной реакции промывных вод на железо (по реакции с роданистым аммонием) и затем 5—6 раз горячей водой.

Фильтрат вместе с промывными водами вновь выпаривают в том же стакане, в котором проводилось первое выпаривание, до выделения паров серной кислоты в течение 2—3 мин. После охлаждения приливают 15 см³ соляной кислоты (1:1), 120 см³ горячей воды и после нагревания до растворения солей отфильтровывают дополнительно выделившийся осадок кремниевой кислоты, промывая его так же, как было указано выше.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным остатком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют, затем прокаливают при 1000—1100 °С в течение 30 мин.

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Затем осадок осторожно смачивают 3—5 каплями воды, приливая ее по стенкам тигля, прибавляют 5—7 капель серной кислоты и 3—5 см³ фтористоводородной кислоты.

Содержимое тигля осторожно выпаривают до прекращения выделения паров серной кислоты. Тигель прокаливают в муфельной печи при 1000—1100 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{[(m - m_1) - (m_2 - m_3)] \cdot 0,4675 \cdot 100}{m_4},$$

где m — масса тигля с осадком двуокиси кремния, г;

m_1 — масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса тигля с остатком, полученным в контрольном опыте, г;

m_3 — масса тигля с остатком, полученным в контрольном опыте, после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4675 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

m_4 — масса навески, г.

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

Массовая доля кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,05 до 0,10	0,015
Св. 0,10 » 0,25	0,02
» 0,25 » 0,50	0,03
» 0,5 » 1,0	0,05
» 1,0 » 2,5	0,07
» 2,5 » 6,0	0,10

Изменение № 2 ГОСТ 2604.3—83 Чугун легированный. Метод определения кремния

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 15.12.88 № 4129

Дата введения 01.07.89

По всему тексту стандарта заменить слово: «кремневой» на «кремниевой»
Вводная часть. Заменить значение: 6,0 на 20,0.

(Продолжение см. с. 46)

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.2: «1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает предела Δ , приведенного в таблице при выполнении следующих условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности $P=0,95$) значения d_2 (d_3), приведенного в таблице;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ , приведенное в таблице.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли кремния. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверны-

(Продолжение см. с. 47)

ми, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности $P=0,95$) значения d_k , приведенного в таблице».

Пункт 2.2. Заменить слова и ссылки: «раствор с массовой концентрацией 80 г/дм³» на «раствор с массовой концентрацией 0,08 г/см³»; «раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³» на «раствор с массовой концентрацией 0,02 г/см³»; «раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³» на «раствор с массовой концентрацией 0,05 г/см³»; «особой чистоты» на «ос.ч.»; ГОСТ 14261—77 на ГОСТ 3118—77; ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 2.3.1. Первый абзац изложить в новой редакции: «Определение кремния (0,05—1,0 %)»;

седьмой абзац после слов «по 5 см³ серной кислоты» дополнить соотношением: (1:1).

Пункт 2.3.3. Первый абзац изложить в новой редакции: «Определение кремния (0,05 — 5,0 %)»;

второй абзац. Заменить слова: «свыше 0,5 %» на «(при массовой доле кремния свыше 0,5 %)» (2 раза).

Пункт 2.3.4. Последний абзац. Заменить слово: «концентраций» на «массы».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в табл. 1».

Пункт 3.2. Шестой абзац. Заменить слова: «раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³» на «раствор с массовой концентрацией 0,05 г/см³».

Пункт 3.3. Первый абзац. Заменить слова: «Массу навески чугуна 2,0 г» на «Навеску чугуна массой 2,0 г», «и 1,0 г» на «1,0 г»;

после слов «(при массовой доле кремния свыше 1,0 до 6,0 %)» дополнить словами: «и 0,5 г (при массовой доле кремния свыше 6,0 до 20,0 %)»;

третий абзац. Исключить слова: «полного», «всех растворимых»;

четвертый абзац после слова «Осадок» исключить слово: «быстро»;

(Продолжение см. с. 48)

(Продолжение изменения к ГОСТ 2604.3—83)

заменить слова: «фильтробумажной массы осадок» на «фильтробумажной массы и»;

шестой абзац изложить в новой редакции: «Объединенные осадки прокаливают при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы»;

дополнить абзацем: «Для внесения поправки на содержание кремния в реактивах, с каждой партией труб в тех же условиях, проводят не менее двух контрольных опытов».

Пункт 3.4.1. Экспликация. Третий абзац. Заменить слово: «остатком» на «осадком».

Пункт 3.4.2 изложить в новой редакции: «3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния приведены в табл. 1

Таблица 1

Массовая доля кремния, %		Нормы точности и нормативы контроля точности, %				
		Δ	d_K	d_2	d_3	δ
От 0,05 до 0,10	включ.	0,008	0,011	0,009	0,011	0,006
Св. 0,10 » 0,20	»	0,014	0,018	0,015	0,018	0,009
> 0,20 » 0,5	»	0,020	0,028	0,020	0,028	0,014
> 0,5 » 1,0	»	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
> 1,0 » 2,0	»	0,05	0,06	0,05	0,06	0,03
> 2,0 » 5,0	»	0,07	0,09	0,07	0,09	0,05
> 5,0 » 10,0	>	0,09	0,11	0,09	0,11	0,06
> 10,0 » 20,0	»	0,16	0,20	0,17	0,20	0,10

(ИУС № 3 1989 г.)