

СИЛУМИН В ЧУШКАХ**Методы определения кальция**Aluminium-silicon alloy ingots.
Methods for determination of calcium**ГОСТ****1762.3-71**

ОКСТУ 1709

Срок действия с 01.01.73
до 01.07.95**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический, объемный комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения кальция (при массовой доле кальция 0,03 до 0,30%).
(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа—по ГОСТ 1762.0—71.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на осаждении кальция в виде оксалата после предварительного отделения мешающих элементов и превращения оксалата кальция в сульфат кальция.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:2, раствор с объемной долей 1%.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, растворы с массовой долей 30 и 1%.

Натрия фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 4172—76, раствор с массовой долей 10%.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 3%.

Издание официальное

★

Перепечатка воспрещена

431-95
34

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Метиловый красный, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712—78, насыщенный раствор и раствор с массовой долей 0,1%.

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

Бром по ГОСТ 4109—79, насыщенный раствор (бромная вода).

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, 0,05 н. раствор.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Гексаметилен тетраамин (уротропин) технический по ГОСТ 1381—73, растворы с массовой долей 0,5 и 25%.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску силумина массой 3—5 г (в зависимости от содержания кальция) помещают в стакан вместимостью 500 см³, накрывают стакан часовым стеклом и приливают небольшими порциями 75—100 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После окончания бурной реакции раствор с осадком нагревают до полного разложения пробы. Затем обмывают стекло и стенки стакана горячей водой и фильтруют раствор через фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в стакан вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают горячим раствором с массовой долей соляной кислоты 7%. Одновременно проводят 2—3 контрольных опыта. В раствор контрольного опыта прибавляют 4 см³ раствора хлорного железа, являющегося коллектором.

К фильтрату добавляют пять капель пероксида водорода, нагревают до кипения и при перемешивании приливают раствор с массовой долей гидроокиси натрия 30% до полного растворения выпадающего осадка гидроокиси алюминия и 5—10 см³ в избыток. К горячему раствору прибавляют 20 см³ раствора с массовой долей фосфата натрия 10% и продолжают нагревать еще в течение 5 мин при частом перемешивании. После этого раствор оставляют в теплом месте до коагуляции осадка (раствор с осадком может быть оставлен на ночь).

Осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента» и промывают его раствором с массовой долей гидроокиси натрия, 1%, затем осадок смывают горячей водой с фильтра обратно в стакан, в котором проводилось осаждение. Оставшийся на фильтре осадок растворяют 20—25 см³ горячей соляной кислотой, разбавленной 1:2. Если присутствует марганец, то прибавляют несколько капель пероксида водорода. Фильтр промывают 4—5 раз горячей водой. Полученный раствор можно использовать для определения кальция гравиметрическим методом или объемным комплексонометрическим методом.

К раствору прибавляют 10 капель азотной кислоты и нагревают до кипения. Затем раствор нейтрализуют аммиаком до начала выпадения гидроксидов. Осадок растворяют соляной кислотой, разбавленной 1:1, приливаемой по каплям. Для выделения диоксида марганца приливают 50 см³ бромной воды. К раствору прибавляют 0,5 г хлористого аммония, 25 см³ раствора уротропина, с массовой долей 25% и нагревают в течение 20 мин для коагуляции осадка. Осадок фильтруют через фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 500 см³. Осадок промывают 6—8 раз теплым раствором уротропина с массовой долей 0,5%, смывая этим раствором стенки стакана.

Фильтрат выпаривают приблизительно до объема 10 см³, приливают после охлаждения 20 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают содержимое стакана вначале осторожно до удаления бурно выделяющихся окислов азота, а затем досуха. Оставшиеся соли растворяют в соляной кислоте, разбавленной 1:1, и обмывают стекло и стенки стакана горячей водой до получения прозрачного раствора. Нейтрализуют горячий раствор аммиаком до изменения окраски индикатора метилового красного и прибавляют одну каплю в избыток. Если есть осадок, его отфильтровывают через фильтр «белая лента». Фильтрат собирают в стакан вместимостью 150 см³. Стакан и фильтр промывают горячей водой.

К раствору объемом 75—80 см³ прибавляют несколько капель соляной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения и приливают 10 см³ горячего насыщенного раствора щавелевокислого аммония. Затем при перемешивании прибавляют по каплям раствор аммиака до щелочной реакции и кипятят раствор до выпадения осадка, после чего отстаивают в теплом месте. Если необходимо, то прибавляют 1—2 капли аммиака и оставляют на 10—12 ч.

Осадок оксалата кальция отфильтровывают через фильтр «синяя лента», тщательно обмывают стакан и промывают осадок на фильтре холодным раствором с массовой долей щавелевокислого аммония 1%.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, озоляют и прокаливают до полного выгорания угля фильтра. Осадок в тигле смачивают тремя каплями воды, прибавляют 3—4 капли азотной кислоты, затем 4—5 капель серной кислоты, разбавленной 1:1, и осторожно выпаривают досуха. Остаток в тигле прокаливают до постоянной массы при температуре 800°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают в виде сернистого кальция.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 0,2944 \cdot 100}{m}$$

где m_1 — масса осадка сульфата кальция, г;

m — масса навески силюмина, г;

0,2944 — коэффициент пересчета сульфата кальция на кальций.

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

Массовая доля кальция, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	сходимости	воспроизводимости
От 0,03 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,30 »	0,02	0,03

4.1, 4.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Сущность метода состоит в комплексометрическом определении кальция с кислотным хром темно-синим в качестве индикатора после предварительного отделения мешающих элементов.

5. РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

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

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 30%.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, раствор с массовой долей 5%.

Бумага конго красный.

Кислотный хром темно-синий.

Соль динатриевая этилен диамина N, N, N', N' -тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с мольной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М) готовят следующим образом: 9,30 г трилона Б растворяют в воде. Если раствор мутный, его фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, затем разбавляют водой до метки и перемешивают.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Стандартный раствор кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М); 2,5022 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 100°С до постоянной массы, растворяют в 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После этого раствор помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Для определения поправочного коэффициента раствора трилона Б 20 см³ стандартного раствора кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 100 см³, приливают 3—4 капли раствора индигокармина и раствор гидроокиси калия до изменения окраски индигокармина из синей в желтую. Затем приливают 4—5 см³ гидроокиси калия, 0,1 г кислотного хром темно-синего и титруют раствором трилона Б до перехода окраски раствора из розовой в сине фиолетовую.

Поправочный коэффициент (K) раствора трилона Б вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_1}{V}$$

где V_1 — объем стандартного раствора кальция с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), см³;

V — объем раствора трилона Б с соляной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), см³.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363—80, раствор с массовой долей 20%.

Индигокармин, раствор с массовой долей 0,25% в спирте, разбавленном 1:1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Для определения кальция используют раствор, полученный по разд. 3. Раствор упаривают, если необходимо, до объема 100—150 см³, прибавляют 0,5 г хлористого аммония, охлаждают, нейтрализуют в присутствии бумаги конго красной раствором гидроокиси натрия и соляной кислотой, разбавленной 1:1, до сиреневой окраски бумаги конго. Затем раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, разбавляют до метки водой и перемешивают.

После коагуляции осадка раствор фильтруют через 2—3 сухих фильтра «синяя лента» в сухую колбу вместимостью 250 см³. Первые порции фильтрата отбрасывают. Отбирают пипеткой 200 см³ раствора в стакан вместимостью 400 см³, упаривают до объема примерно 100 см³, охлаждают, переводят в колбу вместимостью 250 см³ и сразу проводят титрование кальция трилоном Б, как

описано ниже (через некоторое время растворы могут помутнеть из-за разложения избытка диэтилдитиокарбамата натрия. В случае помутнения растворы необходимо фильтровать).

При титровании к раствору добавляют 3—4 капли раствора индигокармина и раствор гидроксида калия до изменения окраски из синей в желтую, после чего добавляют еще 4—5 см³ в избыток (рН раствора = 12,5—13,5). К полученному раствору добавляют 0,1 г индикатора кислотного хром темно-синего, затем титруют при постоянном перемешивании раствором трилона Б до перехода окраски из розовой в сине-фиолетовую.

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Массовую долю кальция (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{V \cdot K \cdot T \cdot 100}{m}$$

где V — объем раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), израсходованный на титрование, см³;

T — титр раствора трилона Б с молярной концентрацией 0,025 моль/дм³ (0,025 М), вычисленный по кальцию, г/см³;

K — поправочный коэффициент раствора трилона Б;

m — масса навески слюмина, г.

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

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Сущность метода состоит в измерении атомной абсорбции кальция при распылении растворов проб в пламя ацетилен—закись азота при длине волны 422,7 нм.

8. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрометр атомно-абсорбционный модели Перкин-Эльмер, «Сатурн» или аналогичный.

Лампа с полым катодом, предназначенная для определения кальция.

Электропечь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру нагрева 1000°С.

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

Закись азота.

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

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор с массовой долей 3%.

Алюминий марки А999 по ГОСТ 11069—74.

Раствор алюминия А: 10,0 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см³, добавляют 250 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при нагревании с добавлением 1 см³ хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,02 г алюминия.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Раствор кремния Б: 2,14 г тонко растертой в агатовой или из оргстекла ступке и предварительно прокаленной в течение 1 ч при температуре 1000°C двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 15 г безводного углекислого натрия при температуре 900°C в течение 15 мин до получения прозрачного плава. Плав растворяют в воде при нагревании в платиновой, серебряной или никелевой чашке. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде.

1 см³ раствора Б содержит 0,001 г кремния.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77.

Раствор оксида натрия В: 190 г высушенного при температуре 105°C в течение 30 мин хлористого натрия растворяют в воде. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,1 г оксида натрия.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530—76.

Стандартные растворы кальция.

Раствор Д: 2,5000 г углекислого кальция, предварительно высушенного при температуре 105°C до постоянной массы, растворяют в 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. После этого раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Д содержит 0,001 г кальция.

Раствор Е: отбирают пипеткой 10 см³ раствора Д в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят до метки водой и перемешивают; готовят перед применением.

1 см³ раствора Е содержит 0,05 мг кальция.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 30%.

Метилловый оранжевый, раствор с массовой долей 0,1%.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор с массовой долей 0,2%.

9. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

9.1. Навеску пробы силумина массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и приливают 20 см³ раствора гидроксида натрия. По окончании бурной реакции раствор нагревают на песчаной бане до полного растворения сплава, добавляют 100 см³ воды и осторожно приливают 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор нагревают до просветления, прибавляют 1 см³ пероксида водорода и кипятят 3—5 мин для разрушения ее избытка.

Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Для определения кальция раствор пробы распыляют в пламя закиси азота-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 422,7 нм.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт с добавлением 20 см³ раствора алюминия А.

Массовую долю кальция определяют по градуировочному графику с учетом контрольного опыта.

9.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью 250 см³ приливают последовательно по 12,5 см³ раствора А, по 7 см³ раствора В и соответственно 0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 см³ раствора Е, что соответствует 0; 0,025; 0,050; 0,075; 0,10; 0,15 и 0,20% массовой доле кальция.

К растворам добавляют по 100 см³ воды и медленно при тщательном перемешивании по 25 см³ раствора Б. Затем прибавляют 3—4 капли индикатора метилового оранжевого и по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1, до изменения окраски индикатора в красный цвет.

Затем растворы в колбах доводят до метки водой и перемешивают.

Приготовленные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрометре одновременно с растворами проб, как в п. 9.1.

По полученным значениям атомной абсорбции растворов и известным массовым долям кальция строят градуировочный график.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

10.1. Массовую долю кальция в процентах находят по градуировочному графику.

10.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в таблице.

Разд. 5—10. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ СТАНДАРТА

А. А. Костюков, Г. А. Романов, Н. М. Герцева, А. П. Нечитайлов, В. А. Лавров

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 08.10.77 № 141

3. Периодичность проверки — 5 лет

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1762—51 (в части разд IV)

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 83—79	Разд. 8
ГОСТ 1381—73	Разд. 2
ГОСТ 1762.0—71	11
ГОСТ 3118—77	Разд. 2, 5, 8
ГОСТ 3760—79	Разд. 2
ГОСТ 3773—72	Разд. 2, 5
ГОСТ 4038—79	Разд. 8
ГОСТ 4109—79	Разд. 2
ГОСТ 4147—74	Разд. 2
ГОСТ 4172—76	Разд. 2
ГОСТ 4204—77	Разд. 2
ГОСТ 4233—77	Разд. 8
ГОСТ 4328—77	Разд. 2, 5, 8
ГОСТ 4461—77	Разд. 2
ГОСТ 4530—76	Разд. 5, 8
ГОСТ 5457—75	Разд. 8
ГОСТ 5712—78	Разд. 2
ГОСТ 8864—71	Разд. 5
ГОСТ 9428—73	Разд. 8
ГОСТ 10652—73	Разд. 5
ГОСТ 10929—76	Разд. 2, 8
ГОСТ 11069—74	Разд. 8
ГОСТ 18300—87	Разд. 2, 5
ГОСТ 24363—80	Разд. 5

6. Срок действия продлен до 01.07.95 Постановлением Госстандарта СССР от 27.03.89 № 742

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ [май 1989 г.] с Изменениями № 1, 2, утвержденными в августе 1984 г., марте 1989 г. [ИУС 12—84, 6—89]