ГОСТ 11739.7—99

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения кремния

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» (ОАО ВИЛС), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 297 «Материалы и полуфабрикаты из легких сплавов»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 15 от 28 мая 1999 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Грузия	Грузстандарт
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 6 сентября 1999 г. № 288-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 11739.7—99 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 марта 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 11739.7—82

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июль 2003 г.

© ИПК Издательство стандартов, 1999
© ИПК Издательство стандартов, 2003

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 1
4 Фотометрический метод определения кремния 2
5 Гравиметрический метод определения кремния 6
6 Атомно-абсорбционный метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,10 до 1,0 %) 8
7 Атомно-абсорбционный метод определения кремния (при массовой доле кремния от 1,0 до 25,0 %) 10
Приложение А Библиография 12

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения кремния

Aluminium casting and wrought alloys.
Methods for determination of silicon

Дата введения 2000—03—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле кремния от 0,02 до 1,0 %), гравиметрический (при массовой доле кремния от 0,3 до 25,0 %) и атомно-абсорбционные (при массовой доле кремния от 0,10 до 1,0 % и от 1,0 до 25,0 %) методы определения кремния.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия
ГОСТ 2062—77 Кислота бромисто-водородная. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия
ГОСТ 4109—79 Бром. Технические условия
ГОСТ 4197—74 Натрий азотистокислый. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4221—76 Калий углекислый. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия
ГОСТ 9428—73 Кремний (IV) оксид. Технические условия
ГОСТ 9656—75 Кислота борная. Технические условия
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористо-водородная. Технические условия
ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 10931—74 Натрий молибденовокислый 2-водный. Технические условия
ГОСТ 11069—2001 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 11683—76 (ИСО 3627—76) Пиросульфит натрия технический. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением:

3.1.1 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Издание официальное

4 Фотометрический метод определения кремния

4.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе гидроокиси натрия в присутствии пероксида водорода, образовании желтой формы кремнемолибденовой кислоты при pH раствора (1,0±0,1), восстановлении ее аскорбиновой кислотой или 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислотой до синей формы кремнемолибденовой кислоты и измерении оптической плотности раствора при длине волны 810 нм.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр.

Печь муфельная.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

pH-метр.

Вода бидистиллированная, хранят в полиэтиленовой посуде.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, хранят в полиэтиленовой упаковке; раствор молярной концентрации 8 моль/дм^3, готовят и хранят в полиэтиленовой посуде: 320 г гидроокиси натрия помещают в сосуд вместимостью 1000 см^3, приливают осторожно, порциями, при охлаждении 800 см^3 воды, после полного растворения охлаждают, доливают водой до 1000 см^3 и перемешивают.

Молярную концентрацию раствора гидроокиси натрия устанавливают таким образом, чтобы 10,0 см^3 раствора соответствовали (10,0±0,1) см^3 раствора азотной кислоты молярной концентрации 8 моль/дм^3.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора гидроокиси натрия, приливают 100 см^3 воды, добавляют две капли индикатора метилового красного и титруют раствором азотной кислоты до перехода желтой окраски раствора в малиновую.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см^3, раствор молярной концентрации 8 моль/дм^3: 540 см^3 азотной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Молярную концентрацию азотной кислоты устанавливают следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10,600 г безводного углекислого натрия, приливают 100 см^3 воды, после полного растворения охлаждают, добавляют две капли индикатора метилового красного и титруют раствором азотной кислоты до перехода желтой окраски раствора в малиновую. Теоретический объем раствора азотной кислоты для указанного количества безводного углекислого натрия равен 25,0 см^3. В случае необходимости концентрацию раствора азотной кислоты регулируют добавлением воды или кислоты до достижения требуемой молярной концентрации.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, высушивают в сушильном шкафу при температуре (110±2) °С не менее 1 ч и хранят в эксикаторе или бюксе.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3, раствор 1:99 и раствор молярной концентрации 4,4 моль/дм^3: 352 см^3 соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Молярную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают таким образом, чтобы 20,0 см^3 раствора соответствовали (11,0±0,1) см^3 раствора гидроокиси натрия.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 20,0 см^3 раствора соляной кислоты, приливают до 100 см^3 воды, добавляют две капли индикатора метилового красного и титруют раствором гидроокиси натрия молярной концентрации 8 моль/дм^3 до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см^3, раствор молярной концентрации 4 моль/дм^3: 225 см^3 серной кислоты осторожно, тонкой струей при перемешивании и охлаждении приливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, содержащую 500 см^3 воды, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Молярную концентрацию раствора серной кислоты устанавливают таким образом, чтобы 10,0 см^3 раствора соответствовали (10,0±0,1) см^3 раствора гидроокиси натрия.

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 10,0 см^3 раствора серной кислоты, приливают до 100 см^3 воды, добавляют две капли индикатора метилового красного и титруют раствором гидроокиси натрия молярной концентрации 8 моль/дм^3 до перехода малиновой окраски раствора в желтую.

Кислота аскорбиновая, раствор 20 г/дм^3 свежеприготовленный: 2 г аскорбиновой кислоты растворяют в воде, доводят объем до 100 см^3 и перемешивают.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор 200 г/дм^3.

Кислота сернистая, насыщенный раствор: готовят пропусканием в воду сернистого ангидрида до насыщения.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195.

Пиросульфит натрия по ГОСТ 11683, раствор 112,5 г/дм^3: 90 г пиросульфита натрия растворяют в 800 см^3 воды.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 20 г/дм^3.

1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота: 14 г сернистокислого натрия помещают в коническую колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, добавляют 1,5 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты и 800 см^3 раствора пиросульфита натрия. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Приготовленный раствор хранят в склянке из темного стекла и используют в течение 1 мес.

Калий углекислый по ГОСТ 4221.

Раствор фона (основной раствор)

Получение раствора фона (основного раствора) для градуировочного графика: в полиэтиленовый сосуд вместимостью 400 см^3 помещают 40,0 см^3 раствора гидроокиси натрия, приливают 200 см^3 воды, 54,0 см^3 раствора азотной кислоты и 40,0 см^3 раствора соляной кислоты. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный, раствор 106 г/дм^3 с pH 7,2: 53 г молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 500 см^3, приливают 250 см^3 воды, 30 см^3 раствора гидроокиси натрия, охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до 350 см^3 и перемешивают. Значение pH (7,2±0,1) устанавливают с помощью pH-метра, добавляя по каплям при перемешивании раствор гидроокиси натрия. Полученный раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см^3, промывают фильтр 2—3 раза водой, доливают водой до метки и перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Для перекристаллизации 250 г молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 1 дм^3, приливают 400 см^3 воды, нагревают до температуры (80±2) °С, растворяют при перемешивании палочкой, добавляют аммиак до появления запаха и фильтруют горячий раствор через плотный фильтр («синяя лента») в стакан, содержащий 300 см^3 этилового спирта. Раствор охлаждают до температуры (10±2) °С и дают отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, отсасывая маточный раствор через фильтр средней плотности («белая лента»).

Кристаллы промывают три раза этиловым спиртом порциями по 30 см^3, после чего их равномерно распределяют на листе фильтровальной бумаги, прикрыв вторым листом, и высушивают на воздухе в течение 8—10 ч.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Натрий молибденовокислый 2-водный по ГОСТ 10931, раствор 145 г/дм^3: 145 г реактива растворяют в 700 см^3 горячей воды, охлаждают до комнатной температуры и фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»), промывая холодной водой, в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Доливают водой до метки, перемешивают и переводят в полиэтиленовую посуду. pH раствора должен быть не более 8, его устанавливают с помощью pH-метра.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Метиловый красный, раствор 0,2 г/дм^3: 0,02 г реагента помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют в 60 см^3 этилового спирта. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см^3, приливают 300 см^3 горячей воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

Кремний (IV) оксид по ГОСТ 9428.

Стандартные растворы кремния, готовят одним из ниже перечисленных способов.

Раствор А: 0,2140 г оксида кремния (IV), предварительно прокаленного в муфельной печи при температуре (1000±10) °С в течение 30 мин, помещают в платиновый тигель и сплавляют с 2 г смеси углекислого натрия и углекислого калия, взятых в равных количествах, в муфельной печи при температуре (700±10) °С до получения прозрачной массы.

После охлаждения до комнатной температуры плав выщелачивают водой, полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит 0,0001 г кремния.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед применением в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит 0,00001 г кремния.

Натрий кремнекислый мета 9-водный [1].

Раствор $А_1$: 1 г кремнекислого натрия помещают в стакан вместимостью 400 см^3, растворяют в 100 см^3 воды, приливают 1 см^3 раствора гидроокиси натрия и фильтруют через плотный складчатый фильтр («синяя лента») в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит 0,0001 г кремния.

Для установления массовой концентрации кремния аликвотную часть раствора 50 см^3 помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 см^3, приливают 10 см^3 соляной кислоты, перемешивают, выпаривают досуха, приливают 10 см^3 соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см^3 соляной кислоты, 100 см^3 горячей воды, перемешивают и выдерживают 40 мин при температуре 50—60 °С для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («белая лента») с адсорбентом, приготовленным по 5.2, и промывают восемь раз горячим раствором соляной кислоты 1:99.

Фильтр с осадком подсушивают, озоляют в платиновом тигле и прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С в течение 30 мин. Тигель охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Затем к осадку в тигле добавляют при помощи полиэтиленовой пипетки десять капель фтористоводородной кислоты, одну каплю серной кислоты и нагревают до прекращения выделения белых паров серной кислоты. Тигель с остатком вновь прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С в течение 10 мин, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Массовую концентрацию кремния T, г/см^3, вычисляют по формуле

$$T = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}4675}{V}, \qquad (1)$$

где m — масса осадка до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_1 — масса осадка после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4675 — коэффициент пересчета диоксида кремния на кремний;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения кремния, см^3.

Раствор $Б_1$: 10 см^3 раствора $А_1$ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед применением в полиэтиленовой посуде, массовую концентрацию раствора $А_1$ вычисляют по формуле 1.

1 см^3 раствора содержит 0,00001 г кремния.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы массой 0,25 г помещают в платиновую чашку или стакан из стеклоуглерода вместимостью 100 см^3, приливают 10,0 см^3 раствора гидроокиси натрия, накрывают платиновой крышкой, нагревают до полного растворения, не доводя до кипения и избегая разбрызгивания. Приливают 1 см^3 пероксида водорода, сдвигают крышку и осторожно выпаривают до получения сиропообразного состояния раствора. После охлаждения до комнатной температуры крышку и стенки чашки обмывают 30 см^3 горячей воды и нагревают, не доводя до кипения, до отделения затвердевшей массы от стенок чашки. Затем приливают 75—80 см^3 горячей воды и нагревают 15—20 мин до растворения солей, не доводя раствор до кипения.

После охлаждения до комнатной температуры раствор переносят в стеклянный стакан вместимостью 400 см^3, содержащий 17,0 см^3 раствора азотной кислоты, 10,0 см^3 раствора соляной кислоты 4,4 моль/дм^3 и 50 см^3 теплой воды, перемешивая полиэтиленовой палочкой. При переливании щелочного раствора не следует допускать соприкосновения этого раствора со стенками стеклянного стакана. Если проба содержит более 0,5 % марганца и гидроокись марганца выделилась и осадилась на стенках платиновой чашки или стакана из стеклоуглерода, то в них приливают немного кислого раствора из стеклянного стакана, добавляют несколько капель (1—3 капли)

сернистой кислоты или раствора азотистокислого натрия и перемешивают вращательным движением до растворения гидроокиси марганца.

Раствор переливают в стеклянный стакан, а платиновую чашку или стакан из стеклоуглерода промывают 2—3 раза горячей водой. Объем кислого раствора в стеклянном стакане доводят до 180 см^3, нагревают почти до кипения, при необходимости добавляют еще 1—2 капли раствора сернистой кислоты или азотистокислого натрия до полного растворения гидроокиси марганца и кипятят при слабом нагревании в течение 10—15 с. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

При наличии мути, связанной с присутствием большого количества титана, раствор фильтруют через плотный фильтр («синяя лента») в сухую коническую колбу.

4.3.2 Аликвотную часть испытуемого раствора и раствора контрольного опыта, дополняющего аликвотную часть до объема 50 см^3, в соответствии с таблицей 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 15 см^3 воды и 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония или натрия и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Объем аликвотной части раствора, см^3	Объем раствора контрольного опыта, см^3	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,02 до 0,1 включ.	50	—	0,05
Св. 0,1 » 0,2 »	25	25	0,025
» 0,2 » 0,4 »	10	40	0,01
» 0,4 » 1,0 »	5	45	0,005

Раствор выдерживают в течение 10 мин, приливают 5 см^3 раствора винной кислоты, 15 см^3 раствора серной кислоты, 5 см^3 раствора 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислоты или 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.3 Раствор контрольного опыта готовят по 4.3.1 со всеми применяемыми в ходе анализа реактивами не менее чем в трех параллельных определениях, но с уменьшенным до 13,5 см^3 объемом азотной кислоты.

Аликвотную часть раствора контрольного опыта 50 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и продолжают по 4.3.2.

4.3.4 Оптическую плотность испытуемого раствора и раствора контрольного опыта измеряют через 10 мин, но не позднее чем через 40 мин при температуре 20—30 °С, длине волны 810 нм в кювете с толщиной слоя 20 мм при массовой доле кремния менее 0,1 % или 10 мм при массовой доле кремния более 0,1 %. Раствором сравнения служит вода.

Примечание — Реактивы и бидистиллят, используемые в анализе, должны иметь такую степень загрязнения кремнием, чтобы оптическая плотность раствора контрольного опыта не превышала одной пятой оптической плотности испытуемого раствора.

4.3.5 Массу кремния определяют по градуировочному графику, вычитая из оптической плотности раствора испытуемой пробы оптическую плотность раствора контрольного опыта.

4.3.6 Построение градуировочного графика

В восемь мерных колб вместимостью 100 см^3 каждая помещают по 25 см^3 раствора фона (основного раствора), в семь из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 стандартного раствора Б или Б$_1$, что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001 г кремния, во все колбы доливают из бюретки воду до объема 65 см^3, приливают 5 см^3 молибденовокислого натрия или аммония и выдерживают раствор в течение 10 мин, добавляют 5 см^3 раствора винной кислоты и далее поступают по 4.3.2 и 4.3.4. Раствором сравнения служит раствор, в который не введен кремний.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам кремния строят градуировочный график.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю кремния X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_1} \quad 100, \tag{2}$$

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

m_1 — масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

4.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

В процентах

Массовая доля кремния	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,020 до 0,050 включ.	0,005	0,010
Св. 0,05 » 0,10 »	0,01	0,02
» 0,10 » 0,20 »	0,02	0,03
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,04
» 0,50 » 1,00 »	0,04	0,05

5 Гравиметрический метод определения кремния

5.1 Сущность метода

Метод основан на разложении пробы гидроокисью натрия в присутствии пероксида водорода, образовании нерастворимой кремниевой кислоты после выпаривания с хлорной или серной кислотами, прокаливании отфильтрованного осадка при температуре 1100 °С, удалении образовавшегося диоксида кремния при помощи фтористоводородной кислоты, взвешивании остатка и вычислении массовой доли кремния по разности массы.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 (хранят в полиэтиленовой упаковке) и раствор молярной концентрации 1,25 моль/дм^3: 50 г гидроокиси натрия помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 500 см^3, приливают осторожно, при охлаждении и перемешивании 300 см^3 воды, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см^3.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3, раствор молярной концентрации 0,62 моль/дм^3: 50 см^3 соляной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, раствор 1:4.

Кислота бромистоводородная по ГОСТ 2062.

Бром по ГОСТ 4109.

Бромная вода, насыщенный раствор: 50 г брома помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, снабженную притертой пробкой, приливают 500 см^3 воды и встряхивают 8—10 раз, доливают водой до метки и перемешивают, несколько раз приоткрывая пробку.

Кислота хлорная [2] плотностью 1,67 г/см^3 и раствор молярной концентрации 4 моль/дм^3: 350 см^3 хлорной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см^3, раствор 1:1.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Индикатор конго красный: 0,1 г реагента растворяют в 100 см^3 воды при слабом нагревании, раствор перемешивают и охлаждают.

Индикаторная бумага конго: фильтры средней плотности («белая лента») пропитывают раствором конго, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—105 °С, нарезают и хранят в бюксе. Бумага пригодна к применению в течение 1 мес.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см^3, приливают 300 см^3 горячей воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску пробы массой в соответствии с таблицей 3 помещают в никелевую, серебряную или стеклоуглеродную чашку вместимостью 250 см^3, прикрывают крышкой и растворяют одним из следующих способов: при массовой доле кремния менее 5 % в чашку помещают навеску гидроокиси натрия и затем при непрерывном охлаждении, осторожно, небольшими порциями приливают воду

в соответствии с таблицей 3; при массовой доле кремния более 5 % и наличии в сплаве больших содержаний магния или лития к навеске пробы сначала осторожно приливают раствор гидроокиси натрия и после окончания реакции добавляют навеску гидроокиси натрия в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Массовая доля кремния, %	Масса навески пробы, г	Раствор гидроокиси натрия, см³	Масса гидроокиси натрия, г	Объем воды, см³ (5.3.1)	Объем раствора кислоты, см³		Объем воды, см3 (5.3.2)	Объем бромистоводородной кислоты, см³	Объем бромной воды, см3
					серной	хлорной			
От 0,3 до 1,0 включ.	3	—	10	30	50	110	60	—	—
Св. 1 » 2 »	2	—	8	15	40	60	30	—	—
» 2 » 5 »	1	—	6	10	30	45	20	—	—
» 5 » 10 »	0,5	30	8,5	—	30	60	30	10	10
» 10 » 15 »	0,25	30	8,5	—	30	60	30	10	10
» 15 » 20 »	0,2	30	8,5	—	30	60	30	10	10
» 20 » 25 »	0,2	30	8,5	—	30	60	30	10	10

После прекращения реакции крышку и стенки чашки обмывают минимальным количеством горячей воды и, избегая разбрызгивания, нагревают до полного растворения. Осторожно выпаривают до получения сиропообразного состояния раствора, охлаждают, добавляют 5—6 см³ пероксида водорода и снова выпаривают до сиропообразного состояния. При необходимости обработку пероксидом водорода повторяют. В раствор приливают 100 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей.

5.3.2 Кремниевую кислоту выделяют выпариванием с серной или хлорной кислотой.

5.3.2.1 Выпаривание с хлорной кислотой

Охлажденный раствор, полученный по 5.3.1, количественно переводят в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 5 см³ азотной кислоты, хлорную кислоту и воду в соответствии с таблицей 3. Чашку и крышку обмывают горячей водой и 10 см³ раствора хлорной кислоты, присоединяя промывные воды к основному раствору, и перемешивают. При наличии бурого осадка диоксида марганца добавляют пероксид водорода до растворения осадка. Стакан накрывают часовым стеклом, выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты и продолжают выпаривание в течение 15—20 мин. После охлаждения приливают 200 см³ горячей воды, осторожно перемешивают и нагревают до растворения солей. При наличии осадка диоксида марганца добавляют несколько капель пероксида водорода. Раствор выдерживают при слабом нагревании, не доводя до кипения, в течение 30 мин.

5.3.2.2 При наличии в сплаве олова и (или) сурьмы до 1 % раствор, полученный по 5.3.1, количественно переводят в стакан вместимостью 400 см³, содержащий хлорную кислоту и воду в соответствии с таблицей 3. Чашку и крышку обмывают горячей водой и 10 см³ раствора хлорной кислоты, присоединяя промывные воды к основному раствору, и перемешивают. При наличии бурого осадка диоксида марганца добавляют по каплям пероксид водорода до растворения осадка. Раствор кипятят в течение 3—5 мин, осторожно, в вытяжном шкафу приливают бромную воду и бромистоводородную кислоту в соответствии с таблицей 3, выпаривают до появления белых паров хлорной кислоты и продолжают выпаривание в течение 5 мин. Стакан накрывают часовым стеклом и продолжают выпаривание в течение 15—20 мин. После охлаждения приливают 200 см³ горячей воды и продолжают по 5.3.2.1.

5.3.2.3 Выпаривание с серной кислотой

Охлажденный раствор, полученный по 5.3.1, переводят в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 5 см³ азотной кислоты и раствор серной кислоты в соответствии с таблицей 3. Чашку и крышку обмывают горячей водой, раствор перемешивают и при наличии осадка диоксида марганца добавляют по каплям пероксид водорода до растворения осадка. Раствор выпаривают до появления белых паров серной кислоты и продолжают выпаривание в течение 15—20 мин.

К охлажденному остатку осторожно, порциями, при непрерывном перемешивании приливают 200 см³ горячей воды и нагревают до растворения солей. При наличии осадка диоксида марганца добавляют несколько капель пероксида водорода. Раствор выдерживают при слабом нагревании, не доводя до кипения, в течение 30 мин.

5.3.3 Раствор, полученный по 5.3.2.1—5.3.2.3, фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») с адсорбентом (фильтр А), промывают 5—6 раз горячим раствором соляной кислоты

и горячей водой (до появления красной окраски бумаги конго, помещенной на край фильтра), собирая фильтрат и промывные воды в один и тот же стакан.

5.3.3.1 При массовой доле кремния более 5 % проводят повторную обработку фильтрата, полученного по 5.3.3. Для этого фильтрат и промывные воды выпаривают до появления паров хлорной или серной кислоты и продолжают выпаривание в течение 15—20 мин. К охлажденному раствору при непрерывном перемешивании осторожно приливают 200 см^3 горячей воды, нагревают, не доводя до кипения, в течение 30 мин, фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») с адсорбентом (фильтр Б).

5.3.4 Фильтр А или фильтры А и Б помещают в прокаленный при температуре 1000—1100 °С в течение 30 мин, охлажденный, доведенный до постоянной массы платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют при температуре 500—600 °С, не давая воспламеняться бумаге фильтра, прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1100 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. К остатку в тигле приливают 0,5 см^3 раствора серной кислоты, 3—5 см^3 фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, прокаливают в муфельной печи при той же температуре в течение 5—10 мин до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. В случае необходимости обработку фтористоводородной кислотой повторяют.

5.3.5 Контрольный опыт со всеми используемыми в ходе анализа реактивами готовят по 5.3.1—5.3.4.

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю кремния X_1, %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}4675}{m} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m_1 — масса тигля с осадком до удаления диоксида кремния, г;

m_2 — масса тигля и остатка после удаления диоксида кремния, г;

m_3 — масса тигля с осадком до удаления диоксида кремния в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля и остатка после удаления диоксида кремния в контрольном опыте, г;

0,4675 — коэффициент пересчета диоксида кремния на кремний;

m — масса навески пробы, г.

5.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля кремния	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,30 до 0,50 включ.	0,03	0,04
Св. 0,50 » 1,00 »	0,04	0,05
» 1,00 » 2,50 »	0,05	0,07
» 2,50 » 5,00 »	0,07	0,10
» 5,0 » 10,0 »	0,1	0,2
» 10,0 » 15,0 »	0,2	0,3
» 15,0 » 20,0 »	0,3	0,4
» 20,0 » 25,0 »	0,4	0,5

6 Атомно-абсорбционный метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,10 до 1,0 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе соляной кислоты в присутствии азотной кислоты, образовании фторидного комплекса кремния при комнатной температуре и измерении атомной абсорбции кремния при длине волны 251,6 нм в пламени ацетилен-закись азота.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для кремния.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см^3 фтористоводородной кислоты при температуре (10±2) °С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069 марки А999.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 30 г/дм^3.

Натрий кремнекислый мета 9-водный [1].

Стандартный раствор кремния: 10,112 г кремнекислого натрия растворяют во фторопластовом стакане в 100 см^3 воды при умеренном нагревании, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 2 см^3 раствора гидроокиси натрия, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит 0,001 г кремния.

Для установления массовой концентрации кремния T_1 аликвотную часть раствора 25 см^3 помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 см^3 и дальнейшие операции проводят по 4.2.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 Навеску пробы массой 0,5 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см^3, смачивают пробу приблизительно 10 см^3 воды и добавляют порциями 25 см^3 раствора соляной кислоты. Растворение ведут при комнатной температуре. После растворения пробы добавляют 2 см^3 азотной кислоты, раствор перемешивают, нагревают до кипения и кипятят в течение 1—2 мин.

После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавляют 10 см^3 борофтористоводородной кислоты и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Затем раствор переливают в тот же стакан, в котором проводили растворение.

6.3.2 Растворы контрольного опыта готовят по 6.3.1 со всеми используемыми в ходе анализа реактивами.

6.3.3 Построение градуировочного графика

В семь фторопластовых стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают по 0,5 г металлического алюминия, смачивают приблизительно 10 см^3 воды, в пять из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,5; 3,5; 5,0 см^3 стандартного раствора кремния, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0025; 0,0035; 0,005 г кремния, и проводят растворение и последующие операции в соответствии с 6.3.1.

6.3.4 Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в восстановительное пламя ацетилен-закись азота и измеряют атомную абсорбцию кремния при длине волны 251,6 нм.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массовым концентрациям кремния строят градуировочный график в координатах: «Значение атомной абсорбции — массовая концентрация кремния, г/см^3». Растворы, в которые не введен кремний, служат растворами контрольного опыта при построении градуировочного графика.

Массовую концентрацию кремния в растворах пробы и растворах контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю кремния X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \qquad (4)$$

где C_1 — массовая концентрация кремния в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

C_2 — массовая концентрация кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески в растворе пробы, г.

6.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5

В процентах

Массовая доля кремния	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,10 до 0,25 включ.	0,03	0,05
Св. 0,25 » 0,50 »	0,05	0,07
» 0,50 » 1,00 »	0,07	0,10

7 Атомно-абсорбционный метод определения кремния (при массовой доле кремния от 1,0 до 25,0 %)

7.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе гидроокиси натрия и измерении атомной абсорбции кремния при длине волны 251,6 нм в пламени ацетилен-закись азота.

7.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для кремния.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 300 г/дм^3; готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Натрий кремнекислый мета 9-водный [1].

Алюминий металлический по ГОСТ 11069 марки А999.

Стандартные растворы кремния.

Раствор А: 10,112 г кремнекислого натрия растворяют в 50 см^3 воды во фторопластовом стакане вместимостью 100 см^3 при умеренном нагревании. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2 см^3 раствора гидроокиси натрия, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит 0,01 г кремния.

Для установления массовой концентрации кремния T_2 аликвотную часть раствора 2 см^3 помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 см^3 и проводят дальнейшие операции по 4.2.

Раствор Б: 50 см^3 раствора А с массовой концентрацией T_2, вычисленной по формуле 1, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят непосредственно перед применением.

1 см^3 раствора содержит 0,005 г кремния.

7.3 Проведение анализа

7.3.1 Навеску сплава массой в соответствии с таблицей 6 помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см^3, приливают 30 см^3 раствора гидроокиси натрия и растворяют при комнатной температуре, во избежание потерь при возможном разбрызгивании стакан накрывают фторопластовой крышкой, раствор нагревают и кипятят в течение 15 мин.

К охлажденному до комнатной температуры раствору добавляют по каплям 2 см^3 пероксида водорода. Затем раствор в стакане, накрытом крышкой, кипятят в течение 3—5 мин. После охлаждения до комнатной температуры тщательно обмывают водой крышку и стенки стакана и переводят раствор в мерную колбу вместимостью в соответствии с таблицей 6, доливают водой до метки, перемешивают и переводят раствор в полиэтиленовый сосуд вместимостью 300 см^3.

Таблица 6

Массовая доля кремния, %	Масса навески пробы, г	Вместимость мерной колбы, см^3
От 1,0 до 5,0 включ.	0,5	200
Св. 5,0 » 10,0 »	0,25	250
» 10,0 » 15,0 »	0,2	250
» 15,0 » 25,0 »	0,1	250

7.3.2 Растворы контрольного опыта готовят по 7.3.1 со всеми используемыми в ходе анализа реактивами.

7.3.3 Построение градуировочных графиков

7.3.3.1 При массовой доле кремния от 1,0 до 5,0 %

В семь фторопластовых стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают по 0,5 г металлического алюминия, смачивают его 10 см^3 воды и в пять из них отмеряют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 стандартного раствора А, что соответствует 0,005; 0,01; 0,015; 0,02; 0,025 г кремния, и далее выполняют операции по 7.3.1.

7.3.3.2 При массовой доле кремния свыше 5,0 до 10,0 %

В шесть фторопластовых стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают по 0,25 г металлического алюминия, смачивают его 10 см^3 воды и в четыре из них отмеряют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см^3 стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,015; 0,02; 0,025 г кремния, и далее выполняют операции по 7.3.1.

7.3.3.3 При массовой доле кремния свыше 10,0 до 15,0 %

В семь фторопластовых стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают по 0,2 г металлического алюминия, смачивают его 10 см^3 воды и в пять из них отмеряют 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,02; 0,0225; 0,025; 0,0275; 0,03 г кремния, и далее выполняют операции по 7.3.1.

7.3.3.4 При массовой доле кремния свыше 15,0 до 25,0 %

В шесть фторопластовых стаканов вместимостью 100 см^3 каждый помещают по 0,1 г металлического алюминия, смачивают его 10 см^3 воды и в четыре из них отмеряют 2,8; 3,6; 4,4; 5,2 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,014; 0,018; 0,022; 0,026 г кремния, и далее выполняют операции по 7.3.1.

7.3.3.5 Раствор пробы, растворы контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в восстановительное пламя ацетилен-закись азота и измеряют атомную абсорбцию кремния при длине волны 251,6 нм.

По полученным значениям атомной абсорбции кремния и соответствующим им массовым концентрациям кремния строят градуировочный график в координатах: «Значение атомной абсорбции — массовая концентрация кремния, г/см^3». Растворы, в которые не введен кремний, служат растворами контрольного опыта при построении градуировочного графика.

Массовую концентрацию кремния в растворах пробы и растворах контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 Массовую долю кремния X_3, %, вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \qquad (5)$$

где C_1 — массовая концентрация кремния в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

C_2 — массовая концентрация кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески в растворе пробы, г.

7.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 7.

Таблица 7

В процентах

Массовая доля кремния	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 1,00 до 2,50 включ.	0,10	0,15
Св. 2,50 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,0 » 10,0 »	0,2	0,3
» 10,0 » 20,0 »	0,3	0,4
» 20,0 » 25,0 »	0,4	0,5

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6—09—5337—87 Натрий кремнекислый мета 9-водный (АО «Алтайхимпром» — г. Славгород Алтайского края)

[2] ТУ 6—09—2878—84 Кислота хлорная (Уральский завод химических реактивов — г. Верхняя Пышма Свердловской обл.)

УДК 669.715.001.4:006.354 МКС 77.120.10 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: сплавы алюминиевые, методы определения кремния, аппаратура, реактивы, растворы, анализ

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Л.А. Круговой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000 Подписано в печать 21.07.2003. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,57. Тираж 110 экз.
С 11359. Зак. 618.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
http://www.standards.ru e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102