

ХРОМ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ**Методы определения общего алюминия**Metallic chrome.
Methods for determination of total aluminium**ГОСТ****13020.6—85****[СТ СЭВ 4513—84]**

Взамен

ГОСТ 13020.6—75

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 мая 1985 г. № 1414 срок действия установлен**с 01.07.86****до 01.07.96****Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает комплексонометрический и атомно-абсорбционный методы определения общего алюминия в металлическом хроме (при массовой доле алюминия от 0,1 до 1,8%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4513—84.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде стружки толщиной не более 0,5 мм по ГОСТ 23916—79.

2. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Метод основан на образовании комплексного соединения алюминия с трилоном Б с последующим разрушением этого соединения фтористым натрием. Эквивалентное количество выделившегося трилона Б титруют раствором соли цинка в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Мешающие определению алюминия элементы отделяют гидроксидом натрия.

2.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:10 и 1:100.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота хлорная, 42 или 57%-ный раствор.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Натрий пироксернокислый по ГОСТ 18344—78.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77.

Железо треххлористое по ГОСТ 4147—74, 5%-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 25%-ный раствор. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, 4%-ный раствор. Хранят в полиэтиленовой посуде.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Буферный раствор рН 5,5—5,8: 500 г уксуснокислого аммония растворяют в 1 дм³ воды, добавляют 30 см³ уксусной кислоты и перемешивают.

Фенолфталеин по ГОСТ 5850—72, 0,1%-ный спиртовой раствор.

Натрий хлористый.

Ксиленоловый оранжевый, индикаторная смесь: 0,1 г ксиленолового оранжевого тщательно растирают с 10 г хлористого натрия.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³: 4,6530 г трилона Б растворяют в 300 см³ воды в присутствии нескольких капель аммиака, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³, фильтр промывают 2—3 раза водой, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий металлический.

Стандартный раствор алюминия: 1,0000 г алюминия растворяют в 50 см³ соляной кислоты (1:1). Затем раствор охлаждают, приливают 200 см³ воды, растворяют соли и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, после чего доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация алюминия в растворе равна 0,001 г/см³.

Цинк металлический.

Раствор цинка молярной концентрацией 0,0125 моль/дм³: 0,8175 г цинка растворяют в 20 см³ соляной кислоты (1:1), выпаривают раствор до влажных солей, приливают 100 см³ воды и растворяют соли при нагревании. Охлаждают, добавляют 25 см³ бу-

ферного раствора, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора цинка по алюминию, выраженную в граммах на кубический сантиметр, определяют по стандартному раствору алюминия, проведенному через все стадии анализа. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают стандартный раствор алюминия в количестве, соответствующем содержанию алюминия в анализируемой пробе, приливают 50 см³ соляной кислоты (1:1), затем раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты, добавляют 50 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты, охлаждают. Соли растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 2 г борной кислоты, 10 см³ раствора треххлористого железа.

Раствор предварительно нейтрализуют раствором гидроокиси натрия и далее поступают, как указано в п. 2.3.

Массовую концентрацию раствора цинка по алюминию (c), выраженную в граммах на кубический сантиметр, вычисляют по формуле

$$c = \frac{m}{(V - V_1)},$$

где m — масса алюминия, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора цинка, израсходованный при втором титровании, см³;

V_1 — объем раствора цинка, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску пробы массой 1,0 г при массовой доле алюминия до 0,5 % и 0,5 г при массовой доле алюминия свыше 0,5 % помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют при нагревании в 50 см³ соляной кислоты (1:1). Затем раствор окисляют несколькими каплями азотной кислоты, добавляют 50 см³ хлорной кислоты и выпаривают до появления паров хлорной кислоты и окисления хрома.

Для удаления основной массы хрома прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хрома. Выпаривание до паров хлорной кислоты и отгонку хрома соляной кислотой повторяют несколько раз до прекращения выделения паров хлористого хрома.

После охлаждения к раствору приливают 100 см³ воды, нагревают до растворения солей и фильтруют через плотный фильтр, собирая фильтрат и промывную жидкость в стакан вместимостью 400—500 см³. Фильтр промывают 10—12 раз горячей соляной кислотой (1:100) и 2 раза водой. Затем фильтр с остатком помещают

в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 650 °С.

Охладив тигель, остаток смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 2—3 капли раствора серной кислоты, 4—5 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при 650 °С и после охлаждения в течение 5 мин сплавляют с 2—3 г пироксернокислого натрия при температуре 700 °С.

Плав растворяют в 50 см³ соляной кислоты (1:10) и раствор присоединяют к основному фильтрату.

К объединенному раствору добавляют 2—3 капли раствора перекиси водорода, 2 г борной кислоты, 10 см³ раствора треххлористого железа и выпаривают примерно до 100 см³.

Раствор предварительно нейтрализуют раствором гидроокиси натрия до начала выпадения гидроокиси железа, после чего раствор тонкой струйкой, перемешивая, переливают в кварцевый или пластмассовый (тефлоновый или фторпластовый) стакан вместимостью 400—500 см³, где находится 40 см³ горячего раствора гидроокиси натрия, кипятят 3—4 мин и охлаждают.

Раствор с осадком переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу и отбрасывают первые порции фильтрата.

Аликвотную часть 200 см³ отфильтрованного анализируемого раствора помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³ и приливают из бюретки 30—40 см³ раствора трилона Б.

Избыток раствора гидроокиси натрия нейтрализуют соляной кислотой (1:1) в присутствии 2—3 капель раствора фенолфталеина до исчезновения окраски раствора, затем приливают 20 см³ буферного раствора и кипятят 2—3 мин.

Значение рН раствора должно быть 5,5—5,8.

Раствор охлаждают и избыток трилона Б оттитровывают раствором цинка в присутствии 50—100 мг индикаторной смеси до перехода желтой окраски раствора в красно-фиолетовую. Затем для связывания алюминия во фторид алюминия приливают 30 см³ раствора фтористого натрия, кипятят 2—3 мин, охлаждают и выделившийся трилон Б титруют раствором цинка в присутствии дополнительно прибавленного индикатора в количестве приблизительно 50 мг.

2.4. Обработка результатов

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

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

где V — объем раствора цинка, израсходованный при втором титровании, см³;

- V_1 — объем раствора цинка, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;
 c — массовая концентрация раствора цинка, выраженная в г/см³ алюминия;
 m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля алюминия, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,20 включ	0,03
Св. 0,20 » 0,50 »	0,04
» 0,5 » 1,0 »	0,06
» 1,0 » 1,8 »	0,08

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на распылении раствора в пламя закись азота—ацетилен и измерении атомной абсорбции алюминия при длине волны 309,3 нм с предварительным растворением навески пробы металлического хрома в соляной и хлорной кислотах.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Баллон с ацетиленом.

Баллон с закисью азота.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота хлорная, 42 или 57 %-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 1:100.

Смесь для сплавления: натрий углекислый безводный и натрий тетраборнокислый безводный в соотношении 2:1.

Железо карбонильное.

Железо (III) хлористое, раствор: 1,5 г железа помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 50 см³ соляной кислоты, прикрыв колбу часовым стеклом. После растворения навески раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания, и нагревают до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор фона: 0,1100 г железа растворяют в 70 см³ соляной кислоты в конической колбе вместимостью 500 см³ при слабом нагревании, прикрыв колбу часовым стеклом.

После растворения навески раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания раствора, и нагревают до удаления окислов азота, а затем приливают 200 см³ теплой воды. Прибавляют 14,5 г смеси для сплавления и после растворения солей полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Никель хлористый, 0,2 %-ный раствор или ртуть металлическая.
Алюминий металлический.

Стандартный раствор алюминия: 0,2000 г алюминия растворяют в 30 см³ соляной кислоты (1:1) в присутствии 1 см³ раствора хлористого никеля или одной капли ртути при отсутствии хлористого никеля, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация алюминия в растворе равна 0,0002 г/см³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 см³ и растворяют при нагревании в 30 см³ соляной кислоты. Затем прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора.

Раствор охлаждают, прибавляют 30 см³ хлорной кислоты, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до появления паров хлорной кислоты и образования солей шестивалентного хрома красновато-оранжевого цвета.

Для удаления основной массы хрома прибавляют по каплям соляную кислоту и отгоняют хром в виде красно-бурых паров хлористого хрома. Выпаривание до выделения паров хлорной кислоты и отгонку хрома соляной кислотой повторяют несколько раз до прекращения выделения паров хлористого хрома. Раствор выпаривают до влажных солей, содержимое стакана охлаждают, добавляют 10 см³ соляной кислоты (1:1), 40 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

Остаток отфильтровывают на плотный фильтр в присутствии небольшого количества фильтробумажной массы, промывают 6—8 раз горячей соляной кислотой (1:100) и в конце 2—3 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 600—700 °С. Охладив тигель, остаток смачивают 1—2 каплями воды, прибавляют 3—4 капли раствора серной кислоты, 4—5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, затем прокаливают при температуре 600—700 °С, прибавляют 1 г смеси для сплавления и сплавляют при температуре 800—900 °С в течение 10—15 мин. Плав выщела-

чивают в кислотном фильтрате при слабом нагревании. Затем тигель вынимают из стакана, тщательно обмывают водой, собирая промывную жидкость в тот же стакан, и выпаривают раствор до объема 30—35 см³. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля алюминия, %	Объем аликвотной части раствора пробы, см ³	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г	Объем раствора фона, см ³
От 0,1 до 0,4 включ.	Весь раствор	0,5	—
Св. 0,4 » 0,8 »	25	0,25	17,5
» 0,8 » 1,8 »	15	0,15	24,0

При массовой доле алюминия свыше 0,4 % в мерную колбу вместимостью 50 см³ отбирают аликвотную часть раствора пробы и раствор фона согласно табл. 2, доливают до метки водой и перемешивают.

3.3.2. Раствор контрольного опыта готовят следующим образом: 5 см³ раствора хлористого железа (III) помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. Построение градуировочного графика

В пять из шести мерных колб вместимостью по 50 см³ наливают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 15,0 см³ стандартного раствора алюминия, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002 и 0,003 г алюминия.

Во все шесть колб добавляют по 35 см³ раствора фона, доливают до метки водой и перемешивают.

3.3.4. Атомную абсорбцию алюминия измеряют параллельно в растворе пробы, контрольного опыта, в растворах для построения градуировочного графика и растворе стандартного образца при длине волны 309,3 нм в пламени закиси азота—ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор алюминия, из значений абсорбций растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующего им содержания алюминия.

После вычитания значения абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции растворов пробы находят концентрацию алюминия в растворе пробы по градуировочному графику или методом сравнения по стандартному образцу металлического хрома, близкому по составу к анализируемой пробе и проведенному через весь ход анализа.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю алюминия (X) в процентах, определенную методом градуировочного графика, вычисляют по формуле

$$X = \frac{c \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где c — концентрация алюминия в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы или его аликвотной части, см³;

m — масса навески пробы или масса, соответствующая аликвотной части раствора пробы, г.

3.4.2. Массовую долю алюминия (X_1) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot (D - D_2)}{(D_1 - D_2)},$$

где C — массовая доля алюминия в стандартном образце, %;

D — оптическая плотность анализируемого раствора металлического хрома;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.
