



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНІЙ

Методи визначення хрому

ДСТУ 7756:2015

Київ
ДП «УкрНДНЦ»
2016

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет України «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Український державний науково-технічний центр з технології та обладнання, обробки металів, захисту навколишнього середовища та використання вторинних ресурсів для металургії та машинобудування «Енергосталь»

РОЗРОБНИКИ: **Г. Душенко; Д. Сталінський**, д-р техн. наук; **В. Мантула; С. Спіріна**, канд. хім. наук (науковий керівник); **Н. Гриценко**, канд. хім. наук (науковий керівник); **О. Сніжко**

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 24 червня 2015 р. № 61 з 2016–01–01

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ (зі скасуванням в Україні ГОСТ 22536.7–88)

ЗМІСТ

	С.
1 Сфера застосування.....	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги.....	2
4 Фотометричний метод визначення масової частки хрому від 0,01 % до 0,50 %.....	2
5 Титриметричний метод визначення масової частки хрому від 0,1 % до 0,5 %	5
6 Атомно-абсорбційний метод визначення масової частки хрому від 0,01 % до 0,50 %	8
7 Норми точності.....	9
8 Вимоги до кваліфікації оператора	10
9 Вимоги щодо безпеки	10

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ

Методи визначення хрому

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения хрома

CARBON STEEL AND UNALLOYED CAST IRON

Methods for determination of chromium

Чинний від 2016–01–01

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки хрому: фотометричний (від 0,01 % до 0,50 %), титриметричний (від 0,1 % до 0,5 %) й атомно-абсорбційний (від 0,01 % до 0,50 %) в сталі вуглецевій та чавуні нелегованому.

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева і чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ ГОСТ 5905:2005 (ISO 10387:1994) Хром металевий. Технічні вимоги та умови постачання (ГОСТ 5905–2004 (ИСО 10387–1994), IDT)

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (ССБП. Пожежна безпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги щодо безпеки)

ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования (ССБП. Вибухонебезпечність. Загальні вимоги)

ГОСТ 61–75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия (Реактивы. Кислота оцтова. Технічні умови)

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия (Реактивы. Натрій вуглекислий. Технічні умови)

ГОСТ 435–77 Реактивы. Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия (Реактивы. Марганець (II) сірчаноокислий 5-водний. Технічні умови)

ГОСТ 1277–75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия (Реактивы. Срібло азотнокисле. Технічні умови)

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактивы. Кислота соляна. Технічні умови)

ГОСТ 3773–72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия (Реактивы. Амоній хлористий. Технічні умови)

ГОСТ 4197–74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия (Реактивы. Натрій азотистокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови)

ГОСТ 4208–72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора). Технические условия (Реактиви. Сіль закису заліза й амонію подвійна сірчанооксила (сіль Мора). Технічні умови)

ГОСТ 4220–75 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия (Реактиви. Калій дво-хромовокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия (Реактиви. Натрій хлористий. Технічні умови)

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (Реактиви. Кислота азотна. Технічні умови)

ГОСТ 5457–75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия (Ацетилен розчинений і газоподібний технічний. Технічні умови)

ГОСТ 5839–77 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия (Реактиви. Натрій щавелевокислий. Технічні умови)

ГОСТ 6552–80 Кислота ортофосфорная. Технические условия (Кислота ортофосфорна. Технічні умови)

ГОСТ 6691–77 Реактивы. Карбамид. Технические условия (Реактиви. Карбамід. Технічні умови)

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (Кислота азотна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (Залізо карбонільне радіотехнічне. Технічні умови)

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия (Кислота соляна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия (Спирт этиловий ректифікований технічний. Технічні умови)

ГОСТ 20478–75 Аммоний надсерноокислый. Технические условия (Амоній надсірчаноокислий. Технічні умови)

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия (Реактиви. Калій марганцевокислий. Технічні умови).

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізування — згідно з ДСТУ 7749.

3.2 Норми точності й нормативи контролю точності визначення масової частки хрому наведено в розділі 7.

4 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ХРОМУ ВІД 0,01 % ДО 0,50 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні дифенілкарбазиду хромом (VI) у сірчаноокислому середовищі й утворенні забарвленої в червоно-фіолетовий колір сполуки та подальшому вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі 546 нм або в інтервалі довжин хвилі (530—550) нм.

Вплив заліза (III) усувають додаванням ортофосфорної кислоти. У разі визначення хрому в сталі та чавуні з масовою часткою марганцю більше ніж 1 %, а також визначення хрому менше ніж 0,1 % залізо, марганець й інші елементи, що заважають аналізуванню, відокремлюють осаджуванням вуглекислим натрієм.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:4.

Кислота ортофосфорна — згідно з ГОСТ 6552, розведена 1:2.

Суміш кислот: до об'єму 700 см³ води обережно, безперервно перемішуючи, додають 150 см³ сірчаної кислоти, охолоджують, додають 150 см³ ортофосфорної кислоти та перемішують.

Кислота оцтова — згідно з ГОСТ 61.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Срібло азотнокисле — згідно з ГОСТ 1277, розчин масовою концентрацією 2 г/дм³; зберігають у посуді з темного скла.

Спирт етиловий ректифікований — згідно з ДСТУ 4221 або ГОСТ 18300.

Амоній надсірчаноокислий — згідно з ГОСТ 20478, розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

1,5-Дифенілкарбазид, розчин масовою концентрацією 1 г/дм³, свіжоприготований: 0,1 г дифенілкарбазиду розчиняють у 10 см³ оцтової кислоти, додають 50 см³ етилового спирту та доливають водою до 100 см³.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

Натрій вуглекислий — згідно з ГОСТ 83, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Калій марганцевоокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³.

Калій двохромоокислий — згідно з ГОСТ 4220.

Стандартні розчини хрому.

Розчин А. 0,2829 г висушеного за температури 140 °С до сталої маси двохромоокислого калію розчиняють у 250 см³ води в мірній колбі місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують. 1 см³ розчину А містить 0,0001 г хрому. Термін зберігання розчину 3 міс.

Розчин Б. 50 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,00005 г хрому; розчин готують безпосередньо перед використанням.

Розчин В. 10 см³ розчину Б вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину В містить 0,000005 г хрому.

4.3 Аналізування

4.3.1 Без відокремлення вуглекислим натрієм (за масовою часткою хрому (0,1—0,5) %).

4.3.1.1 Наважку сталі або чавуну масою 0,1 г вміщують у конічну колбу місткістю 100 см³, додають 20 см³ суміші кислот, накривають годинниковим склом (далі — скло) і розчиняють, повільно нагріваючи. Після розчинення наважки обмивають скло над колбою невеликою кількістю води, додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину, кип'ятять до видалення оксидів азоту й охолоджують.

Якщо утворився осад (графіт або кремнієва кислота), розчин фільтрують на фільтр «біла стрічка» та промивають фільтр з осадом (5—6) разів гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води. Фільтр з осадом відкидають, а фільтрат випарюють до об'єму (50—60) см³. В охолоджений розчин додають 5 см³ розчину азотнокислого срібла та 10 см³ розчину надсірчаноокислого амонію, повільно нагрівають до появи рожевого забарвлення та кип'ятять до повного руйнування надсірчаноокислого амонію. Потім розчин охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

У мірну колбу місткістю 100 см³ вміщують аліквотну частину розчину 10 см³, додають 2 см³ ортофосфорної кислоти, розведеної 1:2, 15 см³ води й 5 см³ розчину дифенілкарбазиду, доливають водою до позначки та перемішують.

Оптичну густину забарвленого розчину одразу вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 546 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (530—550) нм. Якщо в пробі присутній ванадій, величину оптичної густини вимірюють через (10—15) хв. Унаслідок малої стійкості комплексу одночасно готують (4—5) проб.

Для готування розчину порівняння в мірну колбу місткістю 100 см³ вміщують 20 см³ води, 2 см³ суміші кислот, 5 см³ розчину дифенілкарбазиду, доливають водою до позначки та перемішують. Від значень оптичної густини аналізованих розчинів віднімають значення оптичної густини розчину контрольного досліджу.

Результати аналізування обчислюють за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби й проведеним через усі стадії аналізування.

4.3.1.2 Побудова градувального графіка

У шість конічних колб місткістю 100 см³ вміщують по 0,1 г карбонільного заліза. У п'ять із них послідовно додають (1, 2, 5, 10, 12) см³ стандартного розчину Б, що відповідає (0,00005; 0,00010; 0,00025; 0,00050; 0,00060) г хрому. Шоста наважка слугує для контрольного досліджу. У всі колби додають по 20 см³ суміші кислот і далі виконують аналізування, як зазначено в 4.3.1.1.

За знайденими значеннями оптичної густини й відповідними до них значеннями маси хрому будують градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка хрому, у грамах. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка хрому, у відсотках.

4.3.1.3 Опрацювання результатів

Масову частку хрому X_1 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

де m_1 — маса хрому, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, г.

4.3.2 Із відокремленням вуглекислим натрієм (за масовою часткою хрому (0,01—0,50) %).

4.3.2.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки хрому та відповідно до таблиці 1 вміщують у стакан місткістю 200 см³, доливають 20 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і розчиняють, повільно нагріваючи. Далі додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину та (1—2) см³ у надлишок. Розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту та випарюють до появи парів сірчаної кислоти. До охолодженого розчину доливають (25—30) см³ води й нагрівають до розчинення солей. У гарячий розчин доливають 2 см³ розчину марганцевокислого калію, кип'ятять до повного випадіння осаду діоксиду марганцю та доливають 15 см³ води. Потім обережно, невеликими порціями, безперервно перемішуючи, доливають 30 см³ розчину вуглекислого натрію та витримують на теплій плиті (20—30) хв.

Таблиця 1

Масова частка хрому, %				Маса наважки, г	Аліквотна частина розчину, см ³	
Від	0,01	до	0,03	включ.	0,2	50
Понад	0,03	»	0,10	»	0,2	20
»	0,1	»	0,5	»	0,1	10

Розчин з осадом охолоджують і переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують. Частина розчину відфільтровують на сухий фільтр «біла стрічка» в суху колбу, відкидають перші порції фільтрату.

Аліквотну частину розчину залежно від масової частки хрому та відповідно до таблиці 1 вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають 3 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, розчин перемішують й охолоджують. Потім доливають 5 см³ розчину дифенілкарбазиду, перемішують, доливають водою до позначки та знову перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють через 5 хв на спектрофотометрі за довжини хвилі 546 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (530—550) нм. Якщо в пробі присутній ванадій, величину оптичної густини вимірюють через (10—15) хв одночасно по (3—4) проби. Як розчин порівняння використовують воду.

Одночасно з аналізуванням виконують контрольний дослід на забруднення реактивів.

Від значень оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослід.

Результати аналізування обчислюють за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби й проведеним через усі стадії аналізування.

4.3.2.2 Побудова градувального графіка

У сім мірних колб місткістю 100 см³ послідовно додають (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12) см³ стандартного розчину В, що відповідає (0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000030; 0,000040; 0,000050; 0,000060) г хрому. У кожену колбу додають 3 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 5 см³ розчину дифенілкарбазиду, перемішують, доливають водою до позначки та знову перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють через 5 хв на спектрофотометрі за довжини хвилі 546 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (530—550) нм.

Для готування розчину порівняння в мірну колбу місткістю 100 см³, безперервно перемішуючи, доливають (25—30) см³ води, 3 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 5 см³ дифенілкарбазиду, доливають водою до позначки та перемішують.

За знайденими значеннями оптичної густини розчинів і відповідними до них значеннями маси хрому будують градувальний графік у координатах оптична густина — маса хрому, у грамах.

Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка хрому, у грамах.

4.4 Опрацювання результатів

4.4.1 Масову частку хрому X_2 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (2)$$

де m_1 — маса хрому в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, яка відповідає аліквотній частині розчину, г.

5 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ХРОМУ ВІД 0,1 % ДО 0,5 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні хрому (III) надсірчаноокислим амонієм до хрому (VI) у сірчаноокислому середовищі в присутності азотнокислого срібла. Хромову кислоту відновлюють розчином солі заліза (II) й устанавлюють кінцеву точку титрування потенціометрично або візуально. У цьому разі надлишок заліза (II) відтитрують розчином марганцевокислого калію.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Установка для потенціометричного титрування, що складається з двох електродів — індикаторного (платинового) й електрода порівняння (каломельного, хлорсрібного або вольфрамowego); магнітної або механічної мішалки; мілівольтметра постійного струму або рН-метра, який дає змогу чітко фіксувати зміну потенціалу в кінцевій точці еквівалентності під час титрування з вибраною парою електродів. За потреби до приладу послідовно вмикають змінний опір, який дає змогу виконувати вимірювання в межах шкали приладу.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204 і розведена 1:1 та 5:95.

Кислота ортофосфорна — згідно з ГОСТ 6552.

Суміш кислот: до 760 см³ води обережно, безперервно перемішуючи, додають 160 см³ сірчаної кислоти, охолоджують і додають 80 см³ ортофосфорної кислоти й перемішують.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Срібло азотнокисле — згідно з ГОСТ 1277, розчин масовою концентрацією 2 г/дм³, зберігають у посуді з темного скла.

Амоній надсірчаноокислий — згідно з ГОСТ 20478, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³, свіжоприготований.

Натрій хлористий — згідно з ГОСТ 4233, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Натрій щавлевокислий безводний — згідно з ГОСТ 5839.

Марганець (II) сірчаноокислий 5-водний — згідно з ГОСТ 435, розчин масовою концентрацією 5 г/дм³.

Сечовина — згідно з ГОСТ 6691, свіжоприготований розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Натрій азотистоокислий — згідно з ГОСТ 4197, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Калій двоохромоокислий — згідно з ГОСТ 4220, перекристалізований і висушений за температури (180—200) °С до сталої маси.

Сіль оксиду заліза (II) й амонію подвійна сірчаноокисла (сіль Мора) — згідно з ГОСТ 4208, розчин масовою концентрацією еквівалента 0,02 моль/дм³: сіль Мора кількістю 7,84 г розчиняють в 1 дм³ сірчаної кислоти, розведеної 5:95.

Масову концентрацію розчину солі Мора (T) установлюють за стандартним розчином хрому (VI) або за наважкою безводного двохромовокислого калію, висушеного за температури 150 °С до сталої маси. Наважку двохромовокислого калію масою 0,1000 г розчиняють у 150 см³ води в мірній колбі місткістю 250 см³ та доливають водою до позначки. Аліквотну частину розчину 20 см³ вміщують у стакан місткістю 400 см³, доливають 20 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, та 5 см³ ортофосфорної кислоти й перемішують. У стакан із розчином занурюють електроди, вмикають мішалку та швидко доливають розчин солі Мора до одержання слабо-жовтого забарвлення. Потім розчин солі Мора додають повільно краплями, записуючи об'єм розчину в бюретці та показання приладу після додавання кожної краплі розчину. Об'єм розчину в бюретці, що відповідає максимальній зміні показання приладу, беруть за об'єм, витрачений на титрування.

Масову концентрацію розчину солі Мора T , виражену в грамах хрому на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{m \cdot 0,3535}{V}, \quad (3)$$

де m — маса наважки двохромовокислого калію, що відповідає аліквотній частині розчину, г;
0,3535 — коефіцієнт перерахування двохромовокислого калію на хром;
 V — об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування, см³.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, стандартний розчин молярною концентрацією еквівалента 0,02 моль/дм³: 0,63 г марганцевокислого калію розчиняють в 1 дм³ води, розчин переливають у склянку з темного скла, закривають притертою пробкою, ретельно перемішують і залишають на (7—10) діб.

Потім розчин фільтрують на прожарений азбестовий фільтр або воронку з поруватою пластинкою й обережно зливають сифоном у посудину з темного скла. Розчин зберігають у цій посудині, забезпечують її сифонною трубкою та безпосередньо з'єднують із бюреткою.

Масову концентрацію розчину T установлюють за безводним щавлевокислим натрієм, висушеним до сталої маси за температури 110 °С.

Наважку щавлевокислого натрію масою 0,1 г розчиняють, нагріваючи в 50 см³ води, доливають 15 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, нагрівають у межах температури (70—80) °С і титрують розчином марганцевокислого калію до появи стійкого рожевого забарвлення.

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію T , виражену в грамах хрому на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою

$$T = \frac{0,259 \cdot m}{V}, \quad (4)$$

де 0,259 — коефіцієнт перерахування щавлевокислого натрію на хром;
 m — маса наважки щавлевокислого натрію, г;
 V — об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см³.

Установлюють співвідношення K об'ємів розчинів солі Мора та марганцевокислого калію так: у конічну колбу місткістю 500 см³ додають із бюретки 25 см³ розчину солі Мора, доливають 250 см³ води, 60 см³ суміші кислот і титрують розчином марганцевокислого калію до появи слаборожевого забарвлення, стійкого протягом двох—трьох хвилин.

Співвідношення обчислюють за формулою:

$$K = \frac{V_1}{V_2}, \quad (5)$$

де V_1 — об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування розчину солі Мора, см³;
 V_2 — об'єм розчину солі Мора, взятого для титрування, см³.

Співвідношення встановлюють тричі й беруть середнє значення.

5.3 Аналізування

5.3.1 Наважку сталі або чавуну масою 2 г (у разі масової частки хрому (0,1—0,3) %) та 1 г (у разі масової частки хрому (0,3—0,5) %) вміщують у конічну колбу або стакан місткістю (500—600) см³ і розчиняють у 60 см³ суміші кислот. Після повного розчинення додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину та кип'ятять до повного руйнування карбідів і видалення оксидів азоту.

У разі аналізування чавунів або випадіння в осад кремнієвої кислоти розчин фільтрують на фільтр «біла стрічка» та промивають фільтр з осадом (5—6) разів гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води в колбу чи стакан місткістю (500—600) см³.

Під час аналізування сталі або чавуну з масовою часткою марганцю менше ніж 0,1 % до розчину доливають 1 см³ розчину сірчаноокислого марганцю.

Аналізований розчин розбавляють гарячою водою до об'єму (200—250) см³, доливають 10 см³ розчину азотнокислого срібла, 20 см³ розчину надсірчаноокислого амонію та нагрівають до кипіння. Поява малинового забарвлення марганцевої кислоти, що утворюється, свідчить про повне окислення хрому (III) до хрому (VI). Розчин кип'ятять до руйнування надсірчаноокислого амонію, доливають 5 см³ розчину хлористого натрію та продовжують кип'ятити до зникнення малинового та появи жовтого забарвлення. Якщо розчин з осадом набуває бурого кольору, необхідно долити (1—2) см³ розчину хлористого натрію та продовжувати кип'ятити до набування чистого жовтого забарвлення. Розчин охолоджують у проточній воді до кімнатної температури, перемішують і титрують, як зазначено в 5.3.2 або 5.3.3.

5.3.2 Візуальне титрування

До розчину доливають із бюретки, безперервно перемішуючи, розчин солі Мора до зміни забарвлення з жовтого в зелений та (7—10) см³ у надлишок. Надлишок розчину солі Мора одразу відтитровують розчином марганцевокислого калію до появи рожевого забарвлення, стійкого протягом двох—трьох хвилин.

5.3.3 Потенціометричне титрування

У стакан з аналізованим розчином занурюють електроди, вмикають мішалку та додають розчин солі Мора спочатку швидко до набування слабо-жовтого забарвлення, потім повільно краплями до різкого стрибка потенціалу. Записують об'єм розчину в бюретці та показання приладу після додавання кожної краплі. Об'єм розчину в бюретці, який відповідає максимальній зміні показання приладу, беруть за об'єм, витрачений на титрування.

У присутності ванадію спочатку відтитровують суму хрому та ванадію, потім додають краплями розчин марганцевокислого калію масовою концентрацією 20 г/дм³ до появи рожевого забарвлення, стійкого протягом двох хвилин. Надлишок марганцевокислого калію відновлюють (1—2) краплями розчину азотистокислого натрію до зникнення рожевого забарвлення, доливають 20 см³ розчину сечовини, 25 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1 (у разі чого стрілка мілівольметра повертається у вихідне положення), і титрують розчином солі Мора, додаючи його краплями, як зазначено вище. Різницю в об'ємах розчину в бюретці між першим і другим титруванням беруть за об'єм, витрачений на титрування хрому.

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Під час візуального титрування масову частку хрому X_3 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_3 = \frac{T(V \cdot K - V_1) \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

де T — масова концентрація розчину марганцевокислого калію, виражена в грамах хрому на 1 см³ розчину;

V — об'єм розчину солі Мора, взятий для титрування, см³;

K — коефіцієнт співвідношення між розчинами солі Мора та марганцевокислого калію;

V_1 — об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см³;

m — маса наважки проби, г.

5.4.2 Під час потенціометричного титрування масову частку хрому X_3 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_3 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (7)$$

де T — масова концентрація розчину солі Мора, виражена в грамах хрому на 1 см³ розчину;

V — об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування, см³;

m — маса наважки аналізованої проби, г.

Масову частку хрому X_4 , у відсотках, у присутності ванадію, обчислюють за формулою:

$$X_4 = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m} \quad (8)$$

де T — масова концентрація солі Мора, виражена в грамах хрому на 1 см³ розчину;
 V — об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування хрому та ванадію, см³;
 V_1 — об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування ванадію, см³;
 m — маса наважки аналізованої проби, г.

6 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ХРОМУ ВІД 0,01 % ДО 0,50 %

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами хрому, що утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'ї повітря — ацетилен або оксид азоту (I) — ацетилен за довжини хвилі 357,9 нм.

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Атомно-абсорбційний полуменевий спектрофотометр.

Лампа з порожнистим катодом для визначення хрому.

Компресор, що подає стиснене повітря, чи балон зі стисненим повітрям.

Ацетилен — згідно з ГОСТ 5457.

Оксид азоту (I) фармакопейний.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розведена 1:1, і розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Калій двохромовокислий — згідно з ГОСТ 4220.

Хром металевий марок Х99А, Х99Б, Х98,5, Х99А(Ч), Х99Б(Ч), Х98,5(Ч) — згідно з ДСТУ ГОСТ 5905.

Стандартні розчини хрому.

Розчин А. 2,8290 г висушеного за температури 140 °С до сталої маси двохромовокислого калію розчиняють у 250 см³ розчину соляної кислоти масовою концентрацією 50 г/дм³ у мірній колбі місткістю 1 дм³, доливають тим самим розчином соляної кислоти до позначки та перемішують.

Розчин А можна готувати з металевого хрому так: 1 г металевого хрому розчиняють, нагріваючи, у 20 см³ соляної кислоти, потім обережно краплями додають (1—2) см³ азотної кислоти й кип'ятять до видалення оксидів азоту. Розчин охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г хрому.

Розчин Б. 50 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,00005 г хрому.

Амоній хлористий — згідно з ГОСТ 3773, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610. Розчин масовою концентрацією 50 г/дм³ готують так: 50 г карбонільного заліза розчиняють у 400 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, потім додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання й упарюють до вологих солей. Додають (40—50) см³ соляної кислоти й знову упарюють до вологих солей. Це повторюють ще раз. Солі розчиняють у 100 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки, перемішують і фільтрують розчин на фільтр середньої щільності.

6.3 Готування приладу

Готування приладу до аналізування виконують відповідно до інструкції, яку додають до нього. Налаштовують спектрофотометр на резонансну лінію 357,9 нм. Після вмикання подавання газу та запалення пальника розпилюють воду в полум'ї й установлюють нульове показання приладу.

6.4 Аналізування

6.4.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки хрому відповідно до таблиці 2 вміщують у стакан місткістю 100 см³ і розчиняють, нагріваючи, в 15 см³ соляної кислоти й 5 см³ азотної кислоти.

Розчин випарюють насухо, охолоджують, доливають 5 см³ соляної кислоти, 30 см³ води та нагрівають до розчинення солей. Розчин охолоджують і переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають 10 см³ розчину хлористого амонію, доливають водою до позначки та перемішують. Далі розчин фільтрують на сухий фільтр «біла стрічка» в суху конічну колбу, відкидаючи перші дві порції фільтрату.

Для готування розчину контрольного дослідження в мірну колбу місткістю 100 см³ вміщують 5 см³ соляної кислоти, 10 см³ розчину хлористого амонію, доливають водою до позначки та перемішують.

Таблиця 2

	Масова частка хрому, %				Маса наважки, г
Від	0,01	до	0,10	включ.	1,0
Понад	0,1	»	0,2	»	0,5
»	0,2	»	0,5	»	0,2

Аналізовані розчини розпиляють у порядку зростання абсорбції до одержання стабільних показань для кожного розчину, починаючи з контрольного. Перед розпиленням кожного розчину розпилюють воду для промивання системи та перевіряння нульової точки.

Від середнього значення абсорбції кожного аналізованого розчину віднімають середнє значення абсорбції контрольного дослідження.

Масу хрому визначають за градувальним графіком.

6.4.2 Побудова градувального графіка

У сім мірних колб місткістю 100 см³ вміщують по (20, 10 або 4) см³ розчину карбонільного заліза залежно від наважки сталі або чавуну. У шість із них послідовно доливають (1; 3; 5; 10; 15; 25) см³ стандартного розчину Б, що відповідає (0,00005, 0,00015; 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,00125) г хрому, доливають 10 см³ розчину хлористого амонію, доливають водою до позначки та перемішують. Далі аналізування виконують, як зазначено в 6.4.1. Сьому колбу використовують для контрольного дослідження.

За знайденими значеннями абсорбції розчинів і відповідними до них значеннями маси хрому будують градувальний графік.

6.5 Опрацювання результатів

6.5.1 Масову частку хрому X_5 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_5 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (9)$$

де m_1 — маса хрому, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки аналізованої проби, г.

7 НОРМИ ТОЧНОСТІ

7.1 Норми точності й нормативи контролю точності визначення масової частки хрому наведено у таблиці 3.

Таблиця 3

У відсотках

Масова частка хрому	Границя допустимої похибки результатів аналізування, Δ	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізування, виконаних у різних умовах, D_2	двох одночасних визначень, d_2	трьох одночасних визначень, d_3	результатів аналізування стандартного зразка від випробуваного значення, δ
Від 0,01 до 0,02 включ.	0,0028	0,0036	0,0030	0,0036	0,0018
Понад 0,02 « 0,05 «	0,004	0,006	0,005	0,006	0,003
« 0,05 « 0,10 «	0,007	0,008	0,007	0,008	0,004
« 0,1 « 0,2 «	0,011	0,014	0,011	0,014	0,007
« 0,2 « 0,5 «	0,017	0,022	0,018	0,022	0,011

8 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

8.1 До роботи з устаткуванням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування, правила експлуатації електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і допущені до роботи в установленому на підприємстві (організації) порядку.

9 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

9.1 Під час аналізування треба дотримувати вимоги щодо безпеки, викладені в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблені на підставі ДСТУ 7237, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.7, ГОСТ 12.1.010 та чинних нормативних документів.

9.2 Під час вимірювання на атомно-абсорбційному спектрофотометрі потрібно особливу увагу звернути на:

- вибухонебезпечність ацетилену;
- необхідність захисту очей оператора від ультрафіолетового випромінювання кольоровим склом;
- заповнення гідрозатвора водою.

Після закінчення роботи необхідно ретельно промити головку пальника водою, оскільки забруднений солями пальник може спричинити проникнення полум'я в середину пальника.

Код УКНД 77.080.01

Ключові слова: чавун, сталь, хром, фотометричний метод, тітриметричний метод, атомно-абсорбційний метод, наважка, похибка, градувальний графік, розчин, стандартний зразок.

Редактор Л. Ящук
Верстальник Т. Олексюк

Підписано до друку 25.04.2016. Формат 60 × 84 1/8.
Ум. друк. арк. 1,39. Зам. **665** Ціна договірна.

Виконавець
Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр
проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»)
вул. Святошинська, 2, м. Київ, 03115

Свідоцтво про внесення видавця видавничої продукції до Державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції від 14.01.2006 серія ДК № 1647