

УДК 669.1:543.068.8

**С.В. СПИРИНА**, канд. хим. наук, заведующий отделом,  
**Н.Н. ГРИЦЕНКО**, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, **Е.А. СНЕЖКО**, научный сотрудник  
Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

## РАЗРАБОТКА УНИФИЦИРОВАННЫХ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ АНАЛИЗА СТАЛИ И ЧУГУНА НА СОДЕРЖАНИЕ ФОСФОРА, КРЕМНИЯ И ХРОМА

Разработаны три отраслевых руководства по ускоренным методам определения фосфора, кремния и хрома в стали и чугуна:

- СОУ-Н МПП 77.080.20-119:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение кремния»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-120:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение хрома»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-121:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение фосфора».

Представленные методы являются унифицированными, так как они применимы для всех марок сталей и чугунов, предусматривают различные способы растворения проб в зависимости от вида материала и предназначены для маркировочного анализа и контроля технологических процессов.

**Ключевые слова:** рекомендации, массовая концентрация, сталь, чугун, кремний, хром, фосфор, фотометрический метод, гравиметрический метод, титриметрический метод, диапазон измерения.

Существующие в настоящее время стандартизованные методы химического анализа стали и чугуна [1–9] применимы, в основном, для металлургических и машиностроительных предприятий, имеющих крупные химико-аналитические лаборатории, оснащенные современным оборудованием. Предназначенные для арбитражных целей, аттестации стандартных образцов и выполнения анализов, эти методы длительны, трудоемки, требуют повышенной точности и предполагают использование большого количества дорогостоящих реактивов. По этой причине для входного контроля, маркировочного анализа и контроля технологических процессов многие аналитические службы предприятий машиностроения и горно-металлургического комплекса (ГМК) самостоятельно разрабатывают экспресс-методы химического анализа стали и чугуна.

УкрГНТЦ «Энергосталь», выполняя функцию головной организации метрологической службы Министерства промышленной политики Украины, проводит аттестацию, метрологическую экспертизу и утверждение методик, разработанных предприятиями. В состав УкрГНТЦ «Энергосталь» входит головная организация по стандартизации (ГОС 92), включающая в себя технический комитет по стандартизации Украины ТК 3 «Стандартизация методов

контроля химического состава материалов металлургического производства», которая занимается разработкой национальных и отраслевых нормативных документов.

В 2008 г. по заказу Минпромполитики Украины УкрГНТЦ «Энергосталь» разработал три отраслевых руководства по ускоренным методам определения фосфора, кремния и хрома в стали и чугуна:

- СОУ-Н МПП 77.080.20-119:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение кремния»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-120:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение хрома»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-121:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Определение фосфора».

Руководства разработаны с целью обеспечения лабораторий предприятий Украины документами, устанавливающими экспресс-методы определения этих элементов в стали и чугуна при входном контроле, маркировочном анализе и контроле технологического процесса. Руководства разработаны в соответствии с СОУ-Н МПП 01.120-001 и СОУ-Н МПП 01.120-002 [10–11] на основании анализа аттестованных и утвержденных



методик выполнения измерений (МВИ) предприятий ГМК и машиностроения.

В методиках приведены требования к отбору и подготовке проб, средствам измерительной техники, материалам, которые используются при выполнении анализа, к проведению анализа, определению градуировочных характеристик, нормам точности и нормативам контроля точности измерений, к оформлению результатов измерений, требованиям безопасности, условиям выполнения измерений, квалификации оператора.

Руководство СОУ-Н МПП 77.080.20-119:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Методы определения кремния» устанавливает следующие методы определения массовой доли кремния:

- гравиметрический солянокислотный (при содержании кремния от 0,5 % до 10,0 %);
- гравиметрический солянокислотный (с применением желатина при содержании кремния от 1,0 % до 10,0 %);
- гравиметрический азотнокислотный (с фтористоводородной кислотой при содержании кремния от 2,0 % до 10,0 %);
- фотометрический (при содержании кремния от 0,05 % до 5,0 %).

Гравиметрический метод определения массовой доли кремния основан на выделении кремниевой кислоты из солянокислого раствора, ее дегидратации, прокаливании до оксида кремния и удалении кремния в виде фторида кремния. Массу кремния определяют по разнице между массой осадка до и после обработки фтористоводородной кислотой. Длительность одного определения не превышает одного часа.

Гравиметрический солянокислотный метод определения массовой доли кремния с применением желатина основан на выделении кремниевой кислоты в присутствии желатина из солянокислого раствора при температуре не выше 60 °С, ее дегидратации и взвешивании полученного осадка диоксида кремния после прокаливании. Длительность одного определения не превышает 35 минут.

Гравиметрический азотнокислотный метод определения массовой доли кремния с фтористоводородной кислотой основан на выделении кремния в виде фтористого кремния, образующегося при растворении навески стали или чугуна в смеси азотной и фтористоводородной кислот, прокаливании образовавшегося осадка и его взвешивании. Массу кремния определяют по разнице между массой навески и массой остатка после прокаливании. Длительность одного определения не превышает 40 минут.

Фотометрический метод определения массовой доли кремния основан на образовании кремнемолибденового

комплексного соединения в слабокислой среде с дальнейшим восстановлением этого соединения тиомочевой в присутствии сернистой меди или солью Мора до кремнемолибденовой сини и измерении оптической плотности раствора, окрашенного в синий цвет, на спектрофотометре при длине волны 810 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн от 600 до 650 нм. Длительность одного определения составляет 20 минут.

Руководство СОУ-Н МПП 77.080.20-120:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Методы определения хрома» устанавливает следующие методы определения массовой доли хрома:

- фотометрический (при содержании хрома от 0,01 % до 0,5 %);
- титриметрический (при содержании хрома от 0,1 % до 35 %).

Фотометрический метод основан на окислении дифенилкарбазида хромом (VI) в сернистой среде до образования соединения, окрашенного в красно-фиолетовый цвет и измерении оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн от 530 до 550 нм.

Влияние железа (III) устраняют добавлением ортофосфорной кислоты. В случае определения хрома в стали и чугуне с массовой долей марганца более 1 % и хрома менее 0,1 % железо, марганец и другие являющиеся помехой элементы отделяют осаждением углекислым натрием.

В руководстве описаны фотометрические методы определения массовой доли хрома как с отделением, так и без отделения углекислым натрием.

Титриметрический метод определения массовой доли хрома основан на окислении хрома (III) над сернистым аммонием до хрома (VI) в сернистой среде в присутствии азотнокислого серебра. Хромовую кислоту восстанавливают раствором соли железа (II) и устанавливают конечную точку титрования потенциометрически или визуально. В последнем случае избыток железа (II) оттитровывают раствором марганцевокислого калия. В рекомендациях также описан титриметрический визуальный метод, в котором в качестве катализатора вместо азотнокислого серебра используется азотнокислый кобальт.

Руководство СОУ-Н МПП 77.080.20-121:2008 «Чугун и сталь. Ускоренные методы химического анализа. Методы определения фосфора» устанавливает следующие методы определения фосфора:

- фотометрический (при содержании фосфора от 0,005 % до 0,2 %);
- титриметрический (при содержании фосфора от 0,02 % до 2,5 %).

Фотометрический метод основан на реакции образования желтой фосфорномолибденовой гетерополикис-

лоты, восстановлении ее до синего комплексного соединения ионами двухвалентного железа в присутствии гидроксилamina и дальнейшем измерении оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн от 620 до 900 нм.

В руководстве описаны различные способы растворения стали углеродистой при массовой доле фосфора от 0,01 % до 0,05 %, стали углеродистой и чугуна нелегированного при массовой доле фосфора от 0,01 % до 0,20 % и стали и чугуна легированных при массовой доле фосфора от 0,005 % до 0,2 %.

Титриметрический метод определения массовой доли фосфора основан на осаждении окисленного до пятивалентного состояния фосфора в виде фосфорномолибденового комплексного соединения желтого цвета, растворении осадка в растворе гидроксида натрия и титровании избытка гидроксида натрия азотной кислотой.

### ВЫВОДЫ

Разработанные методы являются унифицированными, так как они применимы для всех марок сталей и чугунов и предусматривают различные способы растворения проб в зависимости от вида материала.

Погрешность результатов измерений по разработанным МВИ выше норм погрешности, установленных межгосударственными и государственными стандартами, что в соответствии с СОУ-Н МПП 77.080-012 [12] допускается в границах суженого поля допуска при контроле технологических процессов.

Внедрение разработанных руководств будет способствовать сокращению длительности проведения анализа, экономии химических реактивов, энергоресурсов и

обеспечению единства измерений при маркировочном анализе и контроле технологических процессов в соответствии с требованиями производства.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК:

1. ГОСТ 22536.3-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения кремния.
2. ГОСТ 22536.4-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения фосфора.
3. ГОСТ 22536.7-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения хрома.
4. ГОСТ 12346-78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения кремния.
5. ГОСТ 12347-77. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения фосфора.
6. ГОСТ 12350-78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома.
7. ГОСТ 2604.3-83. Чугун легированный. Методы определения кремния.
8. ГОСТ 2604.4-87. Чугун легированный. Методы определения фосфора.
9. ГОСТ 2604.6-77. Чугун легированный. Методы определения хрома.
10. СОУ-Н МПП 01.120-001. Стандартизація Міністерства промислової політики України. Основні положення.
11. СОУ-Н МПП 01.120-002. Стандартизація Міністерства промислової політики України. Правила розроблення та впровадження нормативних документів.
12. СОУ-Н МПП 77.080-012:2004. Норми похибки кількісного хімічного аналізу матеріалів чорної металургії.

*Поступила в редакцию 15.04.2011*

Розроблено три галузевих настанови за прискорених методів визначення фосфору, кремнію та хрому в чавуні та сталі:

- СОУ-Н МПП 77.080.20-119:2008 «Чавун та сталь. Прискорені методи хімічного аналізу. Визначення кремнію»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-120:2008 «Чавун та сталь. Прискорені методи хімічного аналізу. Визначення хрому»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-121:2008 «Чавун та сталь. Прискорені методи хімічного аналізу. Визначення фосфору».

Надані методи є уніфікованими, тому що їх можна застосовувати для всіх марок сталей і чавунів, передбачають різні способи розчинення проб залежно від виду матеріалу та призначені для маркірувального аналізу і контролю технологічних процесів.

Three specialized guides for quick determining of phosphorus, silicon and chromium content in steel and cast iron were developed:

- СОУ-Н МПП 77.080.20-119:2008 «Iron and Steel. Quick tests for chemical analysis. Determination of silicon»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-120:2008 «Iron and Steel. Quick tests for chemical analysis. Determination of chromium»;
- СОУ-Н МПП 77.080.20-121:2008 «Iron and Steel. Quick tests for chemical analysis. Determination of phosphorus».

The developed methods are uniform as they can be applied to all grades of steel and iron, provide different ways of samples dissolution depending on material type and assigned for marking analysis and technological process control.