



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ  
СОЮЗА ССР

---

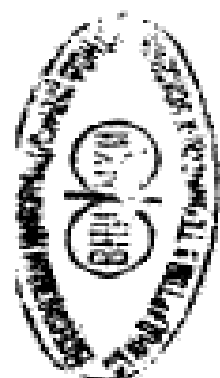
**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ  
И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕРИЯ**

**ГОСТ 12364—84**

Издание официальное

495-85  
14



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ  
Москва

**РАЗРАБОТАН** Министерством черной металлургии СССР

**ИСПОЛНИТЕЛИ**

Н. П. Лажинев, В. Т. Абабков, С. М. Новонщимова, М. С. Дымова, Р. Д. Малкина, Е. Д. Шувалова, Т. Н. Артемов

**ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

Член коллегии В. Г. Антипин

**УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 января 1984 г. № 232

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ  
И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

## Методы определения церия

Steels alloyed and highalloyed. Methods for  
the determination of ceriumГОСТ  
12364—84Взамен  
ГОСТ 12364—66

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 января 1984 г. № 232 срок действия установлен

с 01.01.85  
до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения церия (при массовой доле от 0,002 до 0,05 %), амперометрический метод определения церия (при массовой доле от 0,005 до 0,2 %) в легированных и высоколегированных сталях.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 20560—81.

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

### 2.1. Сущность метода

Метод основан на способности церия (IV) окислять ортотолидин в сернокислой среде с образованием окрашенного в желтый цвет соединения и последующем измерении оптической плотности раствора на спектрофотометре при длине волны 434 нм или на фотозлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 410 до 480 нм.

Церий отделяют от основных компонентов стали осаждением в виде фторида с последующим переосаждением его в виде оксалата.

В качестве коллектора используют лантан.



## 2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр, спектрофотокориметр или фотоэлектрокориметр.

Термометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 20.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Смесь соляной и азотной кислот, свежеприготовленная: к 150 см<sup>3</sup> соляной кислоты приливают 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Кислота щавелевая, насыщенный раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> и разбавленная с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, растворы с массовой концентрацией 35 и 2 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, растворы с массовой концентрацией 35 и 2 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор при 50°C.

Смесь борной и соляной кислот: к 300 см<sup>3</sup> раствора борной кислоты приливают 500 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 1200 см<sup>3</sup> воды и перемешивают.

Лантан азотнокислый, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>: 10 г азотнокислого лантана растворяют в 200 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1 : 20) при нагревании. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79.

Ортотолидин, раствор с массовой концентрацией 0,5 г/дм<sup>3</sup>. 0,05 г ортотолидина растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячей серной кислоты (1 : 1) при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Промывной раствор: к 50 см<sup>3</sup> воды приливают 10 капель серной кислоты, 5 см<sup>3</sup> раствора ортотолидина, доливают до 100 см<sup>3</sup> водой и перемешивают.

Универсальная индикаторная бумага, рН 1—10.

Церий азотнокислый, ос. ч.

Стандартные растворы церия.

Раствор А: 3,1 г азотнокислого церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  помещают в стакан вместимостью 200—250 см<sup>3</sup>, приливают 60—70 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают, отфильтровывают через фильтр средней плотности «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А содержит приблизительно 0,001 г церия.

Массовую концентрацию церия в 1 см<sup>3</sup> раствора А устанавливают гравиметрическим методом.

Для этого алиquotную часть 50 см<sup>3</sup> азотнокислого раствора церия помещают в стакан, приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и раствор выпаривают до влажных солей. Прибавляют 40 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевой кислоты, кипятят 3—4 мин и оставляют стоять 12 ч.

Осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр «синяя лента» и средней плотности «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы.

Стакан и осадок на фильтре промывают 5—6 раз разбавленным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют при 400—450°C, прокаливают при 800°C в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора церия ( $T$ ), г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$T = \frac{|(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)| \cdot 0,8141}{V},$$

где  $m_1$  — масса тигля с осадком диоксида церия, г;

$m_2$  — масса тигля без осадка диоксида церия, г;

$m_3$  — масса тигля с осадком контрольного опыта, г;

$m_4$  — масса тигля без осадка контрольного опыта, г;

0,8141 — коэффициент пересчета диоксида церия на церий;

$V$  — объем раствора азотнокислого церия, взятый для установки массовой концентрации раствора церия, см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,0001 г церия.

Раствор В: 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,00001 г церия.

Вода дистиллированная, не содержащая СО<sub>2</sub>. Воду кипятят в течение 1 ч и охлаждают в колбе, закрытой пробкой с V-образной трубкой, заполненной натронной известью.

## 2.3. Проведение анализа

2.3.1. Берут навеску стали массой в соответствии с табл. 1 и помещают в стакан или колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 30—40 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот. Стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании.

Раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана 3—5 см<sup>3</sup> воды и выпаривают до влажных солей. К содержимому стакана приливают 5—7 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают раствор до влажных солей. Приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и растворяют содержимое стакана при нагревании. Затем приливают 60 см<sup>3</sup> воды, добавляют небольшое количество беззольной бумажной массы, 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого лантана, 60—70 см<sup>3</sup> раствора фтористого натрия с массовой концентрацией 35 г/дм<sup>3</sup>. Если сталь содержит свыше 3 % алюминия, добавляют 80—100 см<sup>3</sup> раствора фтористого натрия. Если в стали содержится титан, вольфрам или ниобий, добавляют 60—70 см<sup>3</sup> раствора фтористого аммония с массовой концентрацией 35 г/дм<sup>3</sup>.

Таблица 1

Массовая доля церия, %	Масса навески стали, г
От 0,002 до 0,005 включ	1,00
Св. 0,005 > 0,01 >	0,50
> 0,01 > 0,02 >	0,25
> 0,02 > 0,05 >	0,10

Раствор с осадком выдерживают в течение 40—45 мин, периодически перемешивая.

Осадок фторидов отфильтровывают на двойной плотный фильтр «синяя лента» и средней плотности «белая лента», промывают 6—7 раз соответственно раствором фтористого натрия или аммония с массовой концентрацией 2 г/дм<sup>3</sup>. Фильтрат отбрасывают. Осадок на фильтре растворяют в 120 см<sup>3</sup> горячей смеси борной и соляной кислот (порциями по 20 см<sup>3</sup>), собирая раствор в стакан или колбу, в котором проводилось осаждение фторидов. Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному фильтрату. Фильтр отбрасывают.

Раствор выпаривают до влажных солей. Стенки стакана обмывают 30—40 см<sup>3</sup> воды и растворяют содержимое стакана при нагревании. Приливают 30 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевой кислоты и раствор аммиака до рН 2 по универсальному индикатору при интенсивном перемешивании. Раствор с осадком нагревают до кипения, выдерживают при 85—90°С 30—40 мин, разбавляют водой до 120 см<sup>3</sup> и охлаждают. Через 12—18 ч осадок оксалатов отфильтровывают на двойной фильтр плотный «синяя лента» и средней плотности «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной массы, промывают 5—6 раз разбавленным раствором щавелевой кислоты. Фильтрат отбрасывают. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озолот

при 400—450°C. прокалывают при 800°C в течение 1 ч и охлаждают.

Тигель с осадком диоксида церия прокалывают непосредственно перед определением церия с ортотолидином.

К содержимому тигля прибавляют 10 капель горячей серной кислоты, тщательно растирают сухой стеклянной палочкой в течение 2 мин, прибавляют 3 см<sup>3</sup> раствора ортотолидина, опять перемешивают в течение 1 мин, приливают 5 см<sup>3</sup> воды. Раствор отфильтровывают через вату, предварительно промытую промывным раствором, в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, промывают тигель и вату 3—4 раза водой, доливают раствор водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 434 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн от 410 до 480 нм в кювете с толщиной слоя 30 мм через 5 мин после прибавления ортотолидина. Окраска устойчива в течение 5—10 мин. В качестве раствора сравнения используют воду. Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Содержание церия находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

### 2.3.2. Построение градуировочного графика

В семь стаканов или колб вместимостью 250—300 см<sup>3</sup> помещают навески стали, аналогичной по составу, но не содержащей церия, в соответствии с табл. 1. В шесть стаканов или колб приливают последовательно 1, 2, 3, 4, 5, 6 см<sup>3</sup> стандартного раствора В. Седьмой стакан служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы приливают по 30 см<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот, стаканы накрывают часовыми стеклами и растворяют навески при умеренном нагревании.

Далее поступают как указано в п. 2.3.1.

Из значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности растворов и соответствующим им значениям концентраций церия строят градуировочный график.

## 2.4. Обработка результатов

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

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

где  $m$  — масса церия, найденная по градуировочному графику, г;  
 $m_1$  — масса навески стали, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля церия, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,002 до 0,005 включ.	0,002
Св 0,005 » 0,010 »	0,005
» 0,010 » 0,020 »	0,007
» 0,020 » 0,05 »	0,010
» 0,05 » 0,1 »	0,020
» 0,1 » 0,2 »	0,040

### 3. АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на титровании церия (IV) раствором двойной сернокислой соли закиси железа — аммония в сернокислой среде на амперометрической установке с двумя платиновыми электродами при потенциале 0,5 В или с платиновым и каломельным электродами при потенциале 0,9 В по току окисления избыточных ионов железа (II).

Церий (III) окисляют до церия (IV) марганцовокислым калием с последующим восстановлением его избытка азотистокислым натрием и связыванием последнего мочевиной.

Церий отделяют от основных компонентов стали осаждением в виде фторида с последующим переосаждением его в виде оксалата. В качестве коллектора используют лантан.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Амперометрическая установка с двумя платиновыми электродами или с платиновым и каломельным электродами.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1 : 1, 1 : 20.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Смесь соляной и азотной кислот свежеприготовленная: к 150 см<sup>3</sup> соляной кислоты приливают 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрий фтористый по ГОСТ 4463—76, растворы с массовой концентрацией 35 и 2 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, растворы с массовой концентрацией 35 и 2 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор при 50°C.



Смесь борной и соляной кислот: к 300 см<sup>3</sup> раствора борной кислоты приливают 500 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 1200 см<sup>3</sup> воды и перемешивают.

Натрий вольфраматовый 2-водный по ГОСТ 18289—78, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> вольфрама: 17,94 г вольфраматового натрия помещают в стакан, растворяют в 200—250 см<sup>3</sup> воды, прибавляют при перемешивании 15 г гидроксида натрия.

Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Калий пиррофосфорнокислый, раствор с массовой концентрацией 800 г/дм<sup>3</sup>.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77.

Лантан азотнокислый, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>: 10 г азотнокислого лантана растворяют в 200 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1 : 20) при нагревании. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, раствор с массовой концентрацией хрома 10 г/дм<sup>3</sup>: 28,29 г двухромовокислого калия растворяют в 150—200 см<sup>3</sup> воды, приливают 90 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1) и прибавляют небольшими порциями 50 г сернистокислого натрия до перехода окраски раствора из оранжево-желтой в зеленую. Затем осторожно кипятят до удаления избытка сернистого газа. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Титан по ГОСТ 19807—77, раствор с массовой концентрацией титана 1 г/дм<sup>3</sup>: 1 г металлического титана помещают в стакан, приливают 10—20 см<sup>3</sup> воды, 100 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1) и растворяют при нагревании. После полного растворения навески приливают 3—5 капель азотной кислоты, выпаривают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стакана водой, снова выпаривают до выделения паров серной кислоты и охлаждают. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> серной кислоты (1 : 1), охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Пятиоксид ванадия, раствор с массовой концентрацией ванадия 1 г/дм<sup>3</sup>: 1,7852 г пятиоксида ванадия, предварительно прокаленного при 400—500°C до постоянной массы, помещают в стакан, прибавляют 50 см<sup>3</sup> серной кислоты и нагревают до растворения навески. Затем осторожно приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в 200—250 см<sup>3</sup> воды при нагревании, раствор фильтруют через

фильтр средней плотности «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>. Фильтр промывают 4—5 раз горячей водой. К раствору в колбе приливают при перемешивании 100 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1). Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки, перемешивают.

Железо карбонильное марки ПС по ГОСТ 13610—79.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм<sup>3</sup>.

Мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота щавелевая, насыщенный раствор с массовой концентрацией 100 г/дм<sup>3</sup> и разбавленная с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий сернистокислый безводный по ГОСТ 195—77.

Перекись водорода по ГОСТ 10929—76.

Церий азотнокислый, ос. ч.

Стандартные растворы церия.

Раствор А: 3,1 г азотнокислого церия,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  помещают в стакан вместимостью 200—250 см<sup>3</sup>, приливают 60—70 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и нагревают до полного растворения. Раствор охлаждают, отфильтровывают через фильтр средней плотности «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А содержит приблизительно 0,001 г церия.

Массовую концентрацию церия в 1 см<sup>3</sup> раствора А устанавливают гравиметрическим методом.

Для этого аликвотную часть 50 см<sup>3</sup> азотнокислого раствора церия помещают в стакан, приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты и раствор выпаривают до влажных солей. Прибавляют 40 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевой кислоты, кипятят 3—4 мин и оставляют стоять 12 ч.

Осадок отфильтровывают на двойной фильтр плотный «синяя лента» и средней плотности «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы.

Стакан и осадок на фильтре промывают 5—6 раз разбавленным раствором щавелевой кислоты. Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют при 400—450°C, прокаливают при 800°C в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора церия ( $T$ ), г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$T = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,8141}{V},$$

где  $m_1$  — масса тигля с осадком диоксида церия, г;  
 $m_2$  — масса тигля без осадка диоксида церия, г;  
 $m_3$  — масса тигля с осадком контрольного опыта, г;  
 $m_4$  — масса тигля без осадка контрольного опыта, г;  
 0,8141 — коэффициент пересчета диоксида церия на церий;  
 $V$  — объем раствора азотнокислого церия, взятый для установки массовой концентрации раствора церия, см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,0001 г церия.

Раствор В: 25 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,00001 г церия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72.

Раствор соли закиси железа и аммония двойной сернокислой с молярной концентрацией эквивалента приблизительно 0,0025 моль/дм<sup>3</sup>: 1 г соли закиси железа и аммония двойной сернокислой помещают в стакан и растворяют в 200—250 см<sup>3</sup> воды, осторожно приливают 50 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают, доливают водой до 1 дм<sup>3</sup>, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности «белая лента».

Массовую концентрацию двойной сернокислой соли закиси железа и аммония устанавливают по стандартному раствору церия.

Для этого в стакан вводят стандартный раствор церия, растворы титана, хрома, вольфрама, ванадия и навеску карбонильного железа в количествах, соответствующих массе их в навеске анализируемого образца, приливают 40—50 см<sup>3</sup> смеси кислот и далее поступают как указано в п. 3.3.

Допускается установка массовой концентрации двойной сернокислой соли закиси железа и аммония по стандартному раствору церия, добавленному к навескам стали, аналогичной по составу с испытуемой, но не содержащей церий.

Анализ проводят как указано в п. 3.3.

Массовую концентрацию двойной сернокислой соли закиси железа и аммония ( $T_1$ ) по церию, г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{m}{V_1 - V_2},$$

где  $m$  — масса церия в аликвотной части стандартного раствора, взятого для титрования, г;

$V_1$  — объем раствора двойной сернокислой соли закиси железа и аммония, израсходованный на титрование стандартного раствора церия, см<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем раствора двойной сернокислой соли закиси железа и аммония, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта,  $\text{см}^3$ .

Универсальная индикаторная бумага, рН 1—10.

### 3.3. Проведение анализа

Навеску стали массой в соответствии с табл. 3 помещают в стакан или колбу вместимостью  $250 \text{ см}^3$ , приливают  $30\text{--}40 \text{ см}^3$  смеси соляной и азотной кислот, стакан накрывают часовым стеклом и растворяют навеску при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, обмывают стекло и стенки стакана  $3\text{--}5 \text{ см}^3$  воды и выпаривают раствор до влажных солей. К содержимому стакана приливают  $5\text{--}7 \text{ см}^3$  соляной кислоты и вновь выпаривают раствор до влажных солей. Приливают  $5 \text{ см}^3$  соляной кислоты и растворяют содержимое стакана при нагревании. Затем приливают  $60 \text{ см}^3$  воды, добавляют небольшое количество беззольной бумажной массы,  $5 \text{ см}^3$  раствора азотнокислого лантана,  $60\text{--}70 \text{ см}^3$  раствора фтористого натрия с массовой концентрацией  $35 \text{ г/дм}^3$ . Если массовая доля алюминия в стали свыше  $3\%$ , добавляют  $80\text{--}100 \text{ см}^3$  раствора фтористого натрия. Если в стали содержится титан, вольфрам или ниобий, добавляют  $60\text{--}70 \text{ см}^3$  раствора фтористого аммония с массовой концентрацией  $35 \text{ г/дм}^3$ .

Таблица 3

Массовая доля перня, %	Масса навески стали, г
От 0,005 до 0,05 включ.	1,0
Св. 0,05 » 0,1 »	0,5
» 0,1 » 0,2 »	0,25

Раствор с осадком выдерживают в течение  $40\text{--}45$  мин, периодически перемешивая.

Осадок фторидов отфильтровывают на двойной фильтр плотный «синяя лента» и средней плотности «белая лента», промывают  $6\text{--}7$  раз соответственно раствором фтористого натрия или аммония с массовой концентрацией  $2 \text{ г/дм}^3$ . Фильтрат отбрасывают.

Осадок на фильтре растворяют в  $120 \text{ см}^3$  горячей смеси борной и соляной кислот (порциями по  $20 \text{ см}^3$ ), собирая раствор в стакан (колбу), в котором проводилось осаждение фторидов. Фильтр промывают  $5\text{--}6$  раз горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному фильтрату. Фильтр отбрасывают.

Раствор выпаривают до влажных солей. Стенки стакана обмывают  $30\text{--}40 \text{ см}^3$  воды и растворяют содержимое стакана при

нагревании. Приливают 30 см<sup>3</sup> насыщенного раствора щавелевой кислоты, раствор аммиака до pH 2 по универсальному индикатору при интенсивном перемешивании. Раствор с осадком нагревают до кипения, выдерживают при 85—90°C в течение 30—40 мин, разбавляют водой до 120 см<sup>3</sup> и охлаждают. Через 12—18 ч осадок оксалатов отфильтровывают на двойной фильтр плотный «синяя лента» и средней плотности «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной бумажной массы, промывают 5—6 раз разбавленным раствором щавелевой кислоты. Фильтрат отбрасывают. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, высушивают, озоляют при 400—450°C, прокаливают при 800°C в течение 1 ч и охлаждают.

Осадок оксидов церия и лантана переносят в стакан, приливают 5—10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 3—5 см<sup>3</sup> азотной кислоты и 1—2 см<sup>3</sup> перекиси водорода и кипятят до растворения оксидов церия и лантана. Приливают 8 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты.

Соли растворяют в 10—15 см<sup>3</sup> воды при нагревании, доливают объем раствора до 25—35 см<sup>3</sup>.

В стакан погружают электроды, включают мешалку и устанавливают напряжение 0,9 В при титровании с платиновым и каломельным электродами или 0,5 В с двумя платиновыми электродами. Приливают 10 см<sup>3</sup> пиррофосфата калия и перемешивают раствор.

Через 10 мин к раствору приливают по каплям раствор марганцовокислого калия до розовой окраски, не исчезающей в течение 2 мин. Избыток марганцовокислого калия восстанавливают, приливая по каплям раствор азотистокислого натрия, и приливают 5 см<sup>3</sup> раствора мочевины.

Отмечают на миллиметровой бумаге начальное положение стрелки гальванометра, добавляют из микробюретки порциями по 0,2 и 0,1 см<sup>3</sup>, а затем по 0,05—0,02 см<sup>3</sup> раствора соли Мора, наносят на бумаге соответствующие каждой добавке реактива значения силы тока. Сначала стрелка гальванометра неподвижна, а после точки эквивалентности резко движется вправо.

Строят кривую титрования: по оси абсцисс откладывают расход двойной сернокислой соли закиси железа и аммония, по оси ординат — величину силы тока. Находят точку эквивалентности.

### 3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю церия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T_1(V_1 - V_2) \cdot 100}{m},$$

где  $T_1$  — массовая концентрация раствора двойной сернокислой соли закиси железа и аммония по церию, г/см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора двойной сернокислой соли закиси железа и аммония, израсходованный на титрование испытуемого образца, см<sup>3</sup>;

$V_2$  — объем раствора двойной сернокислой соли закиси железа и аммония, израсходованный на титрование контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески стали, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значения, приведенных в табл. 2.