УДК 669.715 : 543.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ

Методы определения циркония

Titanium alloys.
Methods for the determination of zirconium

ГОСТ
19863.13—91

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический (при массовой доле от 0,5 до 20,0%), фотометрический (при массовой доле от 0,02 до 0,5%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,5 до 20,0%) методы определения циркония.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

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

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в серной кислоте, осаждении циркония двузамещенным фосфорнокислым аммонием в присутствии пероксида водорода, прокаливании осадка при температуре (1000±10)°С до пирофосфата циркония и взвешивании прокаленного осадка.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры беззольные по ТУ 6-09-1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, растворы 1 : 3 и 1 : 4.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, раствор 100 г/дм³.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

gost.e-ecolog.ru

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 50 г/дм³.

Промывная жидкость: в коническую колбу вместимостью 1 дм³ помещают 100 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, приливают 900 см³ раствора серной кислоты 1 : 4 и перемешивают.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы в соответствии с табл. 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и нагревают до полного растворения навески, поддерживая первоначальный объем водой.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г
От 0,5 до 5,0 включ.	0,5
Св. 5,0 » 10,0 »	0,25
» 10,0 » 20,0 »	0,1

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 150 см³ воды, 20 см³ пероксида водорода, при перемешивании небольшими порциями 20 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, затем нагревают до 40—50°С, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться при комнатной температуре не менее 3 ч.

Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («белая лента»), промывают восемь раз промывной жидкостью и три раза раствором азотнокислого аммония (при этом осадок и фильтр должны быть полностью отмыты от желтой окраски).

Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре (1000±10)°С до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют, не давая воспламениться бумаге фильтра, прокаливают в муфельной печи при температуре (1000±10)°С в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}344}{m} \cdot 100, \qquad (1)$$

где m_1 — масса тигля с осадком, г;

m_2 — масса тигля, г;

m — масса навески пробы, г;

0,344 — коэффициент пересчета пирофосфата циркония на цирконий.

2.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,07
Св. 1,00 до 2,50 »	0,07	0,10
» 2,5 » 5,0 »	0,1	0,2
» 5,0 » 10,0 »	0,2	0,3
» 10,0 » 20,0 »	0,3	0,4

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в серной кислоте, образовании оранжево-красного комплексного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым и измерении оптической плотности раствора при длине волны 536 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см^3, растворы 1 : 4 и 0,05 моль/дм^3.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 3761, раствор 200 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Соль динатриевая этилендиамин – N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 моль/дм^3: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 200 см^3 воды и растворяют при перемешивании.

Раствор фильтруют через складчатый фильтр из фильтровальной бумаги в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм^3, свежеприготовленный.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Цирконий сернокислый по ТУ 6-09-3986.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 3,9 г сернокислого циркония помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 50 см^3 воды и рас-

творяют навеску, затем осторожно приливают 25 см³ серной кислоты, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г циркония.

Устанавливают массовую концентрацию (T) стандартного раствора циркония: аликвотную часть раствора 25 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 70—80 см³ воды, добавляют 1 г хлористого аммония, нагревают до 60—70°С и добавляют по каплям при перемешивании аммиак до ощутимого запаха.

Раствор с осадком нагревают до кипения, выдерживают 20 мин в теплом месте при температуре 40—50°С, затем фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»).

Осадок на фильтре промывают пять раз раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре (1000±10)°С до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре (1000±10)°С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают

Массовую концентрацию стандартного раствора циркония (T), г/см³, вычисляют по формуле

$$T=\frac{m\cdot 0{,}7403}{V}, \qquad (2)$$

где m — масса осадка после прокаливания, г;

0,7403 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий;

V — объем стандартного раствора циркония, взятый для определения циркония, см³.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают 0,05 моль/дм³ раствором серной кислоты до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,00001 г циркония.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают пипеткой 15 см³ раствора серной кислоты 1 : 4, колбу накрывают часовым стеклом или воронкой и нагревают до растворения пробы, поддерживая первоначальный объем водой. Одновременно в тех же условиях растворяют 0,25 г губчатого титана.

В полученный раствор добавляют по каплям раствор гидрохлорида гидроксиламина до обесцвечивания раствора и 2—3 капли в избыток, приливают 20 см³ воды и кипятят 1—2 мин. Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Аликвотную часть раствора согласно табл. 3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 0,05 моль/дм³

раствор серной кислоты до объема 20 см³ (табл. 3), 2,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина, 2 см³ раствора ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля циркония, %	Аликвотная часть раствора, см³	Объем 0,05 моль/дм³ раствора серной кислоты, см³
От 0,02 до 0,05 включ.	20	—
Св. 0,05 » 0,10 »	10	10
» 0,10 » 0,25 »	5	15
» 0,25 » 0,50 »	2,5	17,5

3.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 536 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит компенсирующий раствор: соответствующая аликвотная часть испытуемого раствора со всеми реактивами, в которую перед добавлением ксиленолового оранжевого вводят 0,5 см³ раствора трилона Б.

3.3.4. Массовую долю циркония рассчитывают по градуировочному графику.

3.3.5. *Построение градуировочного графика*

В шесть конических колб вместимостью по 100 см³ приливают по 10 см³ раствора титана, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г циркония, затем приливают соответственно 10,0; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0 см³ раствора серной кислоты 0,05 моль/дм³ и продолжают анализ по пп. 3.3.2 и 3.3.3.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен цирконий.

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

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю циркония (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (3)$$

где m_1 — масса циркония в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса пробы в соответствующей аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,020 до 0,050 включ.	0,006	0,010
Св. 0,05 » 0,10 »	0,01	0,02
» 0,10 » 0,30 »	0,02	0,03
» 0,30 » 0,50 »	0,03	0,05

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и борофтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции циркония при длине волны 360,1 нм в пламени ацетилен — закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для циркония.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, раствор 2 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота борная по ГОСТ 9656 и насыщенный раствор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759, раствор 100 г/дм³.

Цирконий металлический особой чистоты по ТУ 95-259.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 1 г металлического циркония помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см³, добавляют четыре капли воды для смачивания навески и осторожно, небольшими порциями приливают 10 см³ смеси, состоящей из одной части фтористоводородной и одной части азотной кислоты. Растворение ведут на холоде. После растворения навески добавляют 50 см³ насыщенного раствора борной кислоты и оставляют стоять на 10 мин. Раствор перемешивают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки, перемешивают и переводят в тот стакан, в котором проводили растворение.

1 см³ раствора А содержит 0,01 г циркония.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,001 г циркония.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой в соответствии с табл. 5 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты, 5 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании.

Таблица 5

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г
От 0,5 до 5,0	0,5
Св. 5,0 до 20,0	0,25

После растворения пробы раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³. Добавляют 10 см³ борофтористоводородной кислоты, 10 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 4.3.1.

4.3.3. *Построение градуировочного графика*

4.3.3.1. При массовой доле циркония от 0,5 до 2,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 г циркония, и далее выполняют операции согласно п. 4.3.1.

4.3.3.2. При массовой доле циркония свыше 2,0 до 5,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,015; 0,02; 0,025 г циркония, и далее выполняют операции согласно п. 4.3.1.

4.3.3.3. При массовой доле циркония свыше 5,0 до 12,0%

В шесть конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,25 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в пять из них отмеряют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,015;

0,02; 0,025; 0,03 г циркония, и далее выполняют операции по п. 4.3.1.

4.3.3.4. При массовой доле циркония свыше 12,0 до 20,0%

В шесть конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,25 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в пять из них отмеряют 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05 г циркония, и далее выполняют операции по п. 4.3.1.

4.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота (восстановительное) и измеряют атомную абсорбцию циркония при длине волны 360,1 нм.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массовым концентрациям циркония строят градуировочный график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация циркония, г/см³».

Массовую концентрацию циркония в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

4.5. Обработка результатов

4.5.1. Массовую долю циркония (X_2) в процентах вычисляют по формуле

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

где C_1 — массовая концентрация циркония в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — массовая концентрация циркония в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

4.5.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допускаемое отклонение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,10
Св. 1,00 » 2,50 »	0,10	0,15
» 2,50 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,0 » 10,0 »	0,2	0,3
» 10,0 » 20,0 »	0,3	0,4

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством авиационной промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Г. Давыдов, д-р техн. наук; **В. А. Мошкин**, канд. техн. наук; **Г. И. Фридман**, канд. техн. наук; **Л. А. Тенякова**; **М. Н. Горлова**, канд. хим. наук; **Л. В. Антоненко**; **О. Л. Скорская**, канд. хим. наук

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 5.05.91 № 626

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 19863.13—80**

4. **Периодичность проверки — 5 лет**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3118—77	4.2
ГОСТ 3759—75	4.2
ГОСТ 3760—79	3.2
ГОСТ 3772—74	2.2
ГОСТ 3773—72	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	4.2
ГОСТ 5456—79	3.2
ГОСТ 5457—75	4.2
ГОСТ 9656—75	4.2
ГОСТ 10484—78	4.2
ГОСТ 10652—73	3.2
ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 17746—79	3.2
ГОСТ 22867—77	2.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ТУ 6-09-1678—86	2.2; 3.2
ТУ 6-09-3986—76	3.2
ТУ 95-259—88	4.2

gost.e-ecolog.ru