УДК 669.13.001.4:006.354 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Метод определения циркония

Carbon steel and unalloyed cast iron
Methods for determination of zirconium

ГОСТ 22536.14—88

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.01.90
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения циркония (при массовой доле циркония от 0,005 до 0,10 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает предела Δ, приведенного в табл. 1, при выполнении условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности $P=0,95$) значения d_2, (d_3), приведенного в табл. 1;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли циркония не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ, приведенное в табл. 1.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли циркония. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и установления причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях (например, при внутрилабораторном конт-

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

роле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения $d_{..}$, приведенного в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Δ, %	Допускаемые расхождения, %			δ, %
		$d_к$	$d_в$	$d_э$	
От 0,005 до 0,01 включ.	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
Св. 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,008	0,006	0,008	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,009	0,011	0,009	0,011	0,006

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С АРСЕНАЗО III

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения циркония (IV) с арсеназо III и измерении оптической плотности раствора при длине волны 665 нм.

При массовой доле циркония 0,005—0,05 % определение проводят в среде азотной кислоты в присутствии хлорной кислоты, при массовой доле циркония 0,05—0,10 % — в среде соляной кислоты. Мешающее влияние железа в первом случае устраняют восстановлением его раствором азотистокислого натрия и мочевины, во втором — раствором аскорбиновой кислоты.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1, 1:20 и раствор с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1, готовят перед употреблением.

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

Кислота хлорная, квалификации «х.ч.».

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, с плотностью 1,50 г/см³.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией

50 г/дм³, 5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 100 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³.

Цирконий (IV) хлороксид 8-водный.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.

Соль динатриевая этилендиамин-*N*, *N*, *N'*, *N'*-тетрауксусной кислоты, (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Арсеназо III, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³:

при массовой доле циркония 0,05—0,10 %;

навеску арсеназо III, равную 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 40—50 см³ теплой воды, прибавляют 15 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки и оставляют стоять 48 ч, периодически перемешивая. Затем раствор фильтруют через слой уплотненной ваты, отбрасывая первые порции фильтрата. Раствор годен к употреблению 5—7 дней;

при массовой доле циркония 0,005—0,05 %;

навеску арсеназо III, равную 0,1 г, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, растворяют в 50 см³ воды, прибавляют раствор гидрооксида натрия до появления синей окраски раствора и в избыток 5 капель. Раствор хорошо перемешивают до полного растворения арсеназо III, затем к раствору приливают по каплям раствор соляной кислоты, разбавленной 1:1, до перехода окраски раствора из синей в красно-фиолетовую, разбавляют водой до метки и хорошо перемешивают. Раствор годен к употреблению в течение 10—12 дней.

Стандартный раствор циркония

Раствор А: 3,533 г хлороксида циркония помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 150—200 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 6 моль/дм³, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки раствором соляной кислоты той же концентрации и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г циркония.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора циркония А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³ и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г циркония.

Раствор В: 10 см³ стандартного раствора циркония Б перено-

сят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³ и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см³ раствора В содержит 0,00001 г циркония.

Массовую концентрацию стандартного раствора циркония А устанавливают следующим образом: 50 см³ раствора помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, прибавляют 100 см³ воды, 3 г хлористого аммония и аммиак до выпадения осадка гидроксида циркония и в избыток 3—5 см³. Полученный раствор нагревают до кипения, дают отстояться 20—25 мин, затем осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают 7—8 раз горячим раствором хлористого аммония с массовой концентрацией 20 г/дм³. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при температуре 1000—1050 °С в течение 2 ч до постоянной массы, охлаждают и взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию (X), выраженную в граммах циркония на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0{,}7403}{V},$$

где m_1 — масса тигля с осадком диоксида циркония, г;

m_2 — масса тигля без осадка диоксида циркония, г;

m_3 — масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 — масса тигля без осадка в контрольном опыте, г;

0,7403 — коэффициент пересчета диоксида циркония на цирконий;

V — объем раствора хлороксида циркония, взятый для анализа, см³.

2.3. Проведение анализа при массовой доле циркония 0,05—0,1 %

2.3.1. Навеску пробы массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 30—50 см³ соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) при слабом нагревании. После полного растворения навески приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и в избыток 2—3 см³, раствор кипятят и выпаривают досуха. Приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Операцию выпаривания с 10 см³ соляной кислоты повторяют еще раз.

Сухой остаток растворяют в 20 см³ соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³) при нагревании. Затем приливают 20—30 см³ горячей воды и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на фильтр средней плотности, содержащий немного фильтро-бумажной массы, в мерные колбы вместимостью 200 см³. Фильтр и стакан промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и про-

каливают при температуре 600—700 °С. Осадок в тигле слегка смачивают водой, прибавляют 3—4 капли серной кислоты (1:1), 2—3 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток прокаливают при температуре 600—700 °С и сплавляют с 1 г пиросернокислого калия. Плав выщелачивают в 10—20 см³ раствора соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³ и присоединяют к основному раствору. К полученному раствору приливают 20 см³ соляной кислоты (плотность 1,19 г/см³), доводят до метки водой, перемешивают. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр средней плотности в сухие конические колбы, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³, нагревают до кипения и кипятят в течение 1 мин. Раствор охлаждают, приливают 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и выдерживают до полного восстановления железа (III). Затем раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ арсеназо III, доводят до метки раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 2 моль/дм³ и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют через 20—25 минут на спектрофотометре при длине волны 665 нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющем область пропускания в интервале длин волн 655—675 нм.

В качестве раствора сравнения используют аликвотную часть раствора анализируемой пробы, в которую перед добавлением раствора арсеназо III прибавляют 5 см³ раствора трилона Б для связывания циркония.

Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа. Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть стаканов вместимостью 300 см³ помещают по 1,0 г карбонильного железа и в пять из них приливают последовательно 4, 6, 8, 10 и 12 см³ стандартного раствора хлороксида циркония Б, что соответствует 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,0010 и 0,0012 г циркония. Шестой стакан служит для проведения контрольного опыта.

К растворам в стаканах приливают по 30—50 см³ соляной кислоты и далее анализ проводят как приведено в п. 2.3.1.

По найденным величинам оптической плотности и соответст-

вующим значениям массы циркония строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля циркония.

2.4. Проведение анализа при массовой доле циркония 0,005—0,05 %

2.4.1. Навеску пробы в зависимости от массовой доли циркония (табл. 2) помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при умеренном нагревании в 30—40 см³ соляной кислоты. После растворения навески приливают азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и в избыток 2—3 см³.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Масса навески, г
0,005—0,01	1
0,01—0,02	1
0,02—0,04	0,5
0,04—0,05	0,3

Далее анализ проводят как указано в п. 2.3.1, отфильтровывая раствор в стакан вместимостью 300 см³, до операции сплавления осадка. Фильтрат сохраняют.

Осадок в платиновом тигле сплавляют с 0,5—1,0 г смеси углекислого натрия и тетраборнокислого натрия (3:1) при температуре 800—1000 °С в течение 10—15 минут.

Фильтрат упаривают до малого объема (20—30 см³), приливают 5—10 см³ азотной кислоты, кипятят до разрушения органических веществ, приливают 20 см³ хлорной кислоты и выпаривают до обильных паров хлорной кислоты. Все операции, проводят, накрыв стакан часовым стеклом. Соли растворяют в 25—30 см³ воды при нагревании.

Остывший тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ воды и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают водой. Раствор с выщелаченным плавом осторожно приливают к основному фильтрату при перемешивании.

Объединенный раствор упаривают до 30—40 см³, приливают 25 см³ раствора азотистокислого натрия, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 минут. Содержимое стакана охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр средней плотности в сухие конические колбы, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 25 см³ азотной кислоты, 2,5 см³ раствора мочевины, 5 см³ раствора арсеназо III, после прибавле-

ния каждого реактива растворы перемешивают и охлаждают. Затем растворы разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют через 20—25 минут на спектрофотометре при длине волны 665 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 655—675 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа. В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности анализируемых растворов используют раствор контрольного опыта.

Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

2.4.2. *Построение градуировочного графика*

В восемь стаканов вместимостью 250 см^3 помещают навеску карбонильного железа, соответствующую навеске образца. В семь стаканов последовательно приливают по 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 20,0 и 25,0 см^3 стандартного раствора хлороксида циркония В, что соответствует 0,000050; 0,000075; 0,000100; 0,000125; 0,000150; 0,000200 и 0,000250 г циркония. Восьмой стакан служит для проведения контрольного опыта.

Во все стаканы приливают 30—50 см^3 соляной кислоты и далее анализ проводят, как указано в п. 2.4.1.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим значениям массы циркония строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля циркония.

2.5. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где

m_1 — масса циркония в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, г.

2.5.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли циркония приведены в табл. 1.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Д. К. Нестеров, канд. техн. наук; **С. И. Рудюк**, канд. техн. наук; **С. В. Спирина**, канд. хим. наук (руководитель темы); **В. Ф. Коваленко**, канд. техн. наук; **Н. Н. Гриценко**, канд. хим. наук; **В. П. Даниленко**; **Л. И. Березовая**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25.08.88 № 3019

3. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 83—79	2.2	ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2	ГОСТ 6691—77	2.2
ГОСТ 3760—79	2.2	ГОСТ 7172—76	2.2
ГОСТ 3773—72	2.2	ГОСТ 10484—78	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2	ГОСТ 10652—73	2.2
ГОСТ 4199—76	2.2	ГОСТ 13610—79	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ГОСТ 22536.0—87	1.1
ГОСТ 4328—77	2.2		

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *Л. Я. Митрофанова*
Корректор *О. Я. Чернецова*

Сдано в наб. 12.09.88 Подп. в печ. 12.12.88 7,0 усл. п. л. 7,13 усл. кр.-отт. 7,26 уч.-изд. л. Тираж 20000 Цена 40 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 2000

gost.e-ecolog.ru