МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ

Метод определения циркония

ГОСТ 23859.8—79

Bronze fire-resistance.
Methods for the determination of zirconium

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 октября 1979 г. № 3937 срок введения установлен

с 01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения циркония (при массовой доле циркония от 0,005 до 0,3 %) в жаропрочных медных сплавах.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по ГОСТ 23859.1—79, разд. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АРСЕНАЗО III В 8 М СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ 20 % АЦЕТОНА (при массовой доле циркония от 0,005 до 0,3 %)

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании цирконием окрашенного комплекса с арсеназо III в 8 М соляной кислоте, содержащей 25 % ацетона, и измерении оптической плотности раствора.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и 2 и 8 М растворы.

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

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—78.

Арсеназо III, водный раствор 4 г/дм^3.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Цирконий металлический (йодидный).

Циркония хлорокись.

Стандартные растворы циркония.

Раствор А. 0,1 г металлического циркония помещают в платиновую чашку, приливают 10 см^3 концентрированной серной кислоты, 1 см^3 фтористоводородной кислоты и нагревают до растворения. Раствор упаривают до начала появления белого дыма серной кислоты. По охлаждении стенки чашки ополаскивают водой, раствор перемешивают и снова упаривают до начала выделения белого

Издание официальное ★ **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменениями № 1,2, утвержденными в июне 1985 г., марте 1990 г. (ИУС 9—85, 7—90).

gost.e-ecolog.ru

дыма серной кислоты. По охлаждении к остатку прибавляют 25 см^3 воды, нагревают до получения прозрачного раствора, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г циркония.

Раствор Б. 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки 2 М соляной кислотой и перемешивают. Раствор Б готовят в день применения. 1 см^3 раствора содержит 0,00005 г циркония.

Стандартные растворы циркония из хлорокиси циркония.

Раствор А. 3,5 г хлорокиси циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 2 М соляной кислоте, до метки доводят этой же кислотой. Содержание циркония в растворе устанавливают гравиметрическим методом в виде двуокиси циркония.

Раствор Б. 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки 2 М соляной кислотой и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г циркония.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску бронзы массой 0,1 г помещают в платиновую или фторопластовую чашку, прибавляют 1 см^3 фтористоводородной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции реакционную смесь нагревают до полного растворения навески. К полученному раствору добавляют 2 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения ополаскивают стенки чашки водой и снова упаривают до выделения белого дыма серной кислоты.

Если массовая доля циркония в бронзе выше 0,02 %, то остаток растворяют в 8 М соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают. Аликвотную часть (см. таблицу) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, в которую предварительно добавляют концентрированную кислоту в количестве, указанном в таблице. Прибавление концентрированной соляной кислоты необходимо для того, чтобы общая концентрация соляной кислоты (с учетом содержащейся во взятой аликвотной части) в конечном объеме была равной 8 М. Затем добавляют 10 см^3 ацетона, 1 см^3 раствора арсеназо III, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 665 нм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 с красным светофильтром (656—700 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Массовая доля циркония, %	Объем аликвотной части, см^3	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г	Количество добавленной HCl*, см^3
От 0,005 до 0,02	Весь раствор	0,1	—
Св. 0,02 » 0,05	15	0,03	24
» 0,05 » 0,1	10	0,02	28
» 0,1 » 0,2	5	0,01	32
» 0,2 » 0,3	2,5	0,005	34

* Объем указан для соляной кислоты с концентрацией 11,5—12,0 М; при использовании соляной кислоты другой концентрации проводят соответствующий перерасчет.

В качестве раствора сравнения используют такой же раствор, но без добавления арсеназо III. Из полученной оптической плотности вычитают оптическую плотность раствора арсеназо III, приготовленного следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 35,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, 10 см^3 ацетона, 1 см^3 раствора арсеназо III, до метки доливают водой, перемешивают и измеряют относительно воды. По найденной разнице оптических плотностей с помощью градуировочного графика находят содержание циркония в анализируемом растворе.

Если массовая доля циркония в бронзе ниже 0,02 %, остаток после выпаривания растворяют в 15 см^3 концентрированной соляной кислоты и раствор помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, ополаскивают стенки чашки 20,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, добавляют 10 см^3 ацетона и далее поступают, как указано выше.

2.3.2. Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью по 50 см^3 вводят по 35,5 см^3 концентрированной соляной кислоты, вносят 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 см^3 стандартного раствора Б циркония, добавляют по 10 см^3 ацетона и далее поступают, как указано в п. 2.3.1. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий циркония.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса циркония, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части, г.

2.1—2.4.1. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}003 + 0{,}3X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}004 + 0{,}04X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

2.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87.

2.4.5. Метод применяется при разногласиях в оценке качества жаропрочных бронз.

2.4.3—2.4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АРСЕНАЗО III В 2 МОЛЬ/ДМ^3 СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

(при массовой доле циркония от 0,01 до 0,3 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании цирконием окрашенного комплекса с арсеназо III в 2 моль/дм^3 соляной кислоте и измерении оптической плотности раствора.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, 2 моль/дм^3 раствор.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Цирконий металлический (йодидный).

Циркония хлорокись.

Стандартные растворы циркония

Раствор А. 0,1 г металлического циркония помещают в платиновую чашку, приливают 10 см^3 концентрированной серной кислоты, 1 см^3 фтористоводородной кислоты и нагревают до растворения. Раствор упаривают до начала появления белого дыма серной кислоты. По охлаждении стенки чашки ополаскивают водой, раствор перемешивают и снова упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. По охлаждении к остатку прибавляют 25 см^3 воды, нагревают до получения прозрачного раствора, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора А содержит 0,001 г циркония.

Раствор Б. 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу и перемешивают. Раствор Б готовят в день применения. 1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г циркония.

Стандартные растворы циркония из хлорокиси циркония.

Раствор А. 3,5 г хлорокиси циркония $ZrOCl \cdot 8H_2O$ помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, растворяют в 2 моль/дм^3 соляной кислоте и доводят до метки этой же кислотой.

Содержание циркония в растворе устанавливают гравиметрическим методом в виде двуокиси циркония.

Раствор Б. 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 10 см^3, доливают до метки 2 моль/дм^3 соляной кислотой и перемешивают. 1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г циркония.

Арсеназо III, раствор 1 г/дм^3: 0,1 г арсеназо III растворяют в 60 см^3 воды при нагревании (не доводя до кипения), полученный раствор отстаивают и осторожно сливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Нерастворившуюся часть реактива растирают стеклянной палочкой, добавляют 10—15 см^3 воды и снова нагревают, раствор отстаивают и сливают в мерную колбу. К охлажденному раствору добавляют 15 см^3 раствора, 2 моль/дм^3 соляной кислоты, доливают водой до метки. Раствор отстаивают 48 ч, периодически перемешивая. Затем фильтруют через плотный слой ваты, отбрасывая первые 10 см^3 фильтрата. Такой раствор сохраняют 5—7 сут.

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 0,1 г помещают в платиновую или фторопластовую чашку, прибавляют 1 см^3 фтористоводородной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты. После прекращения бурной реакции смесь нагревают до полного растворения навески. Раствор охлаждают, добавляют 2 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения ополаскивают стенки чашки водой и снова упаривают до выделения белого дыма серной кислоты.

Остаток растворяют в 2 моль/дм^3 соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки той же кислотой и перемешивают. Аликвотную часть (см. таблицу) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, прибавляют 10 см^3 2 моль/дм^3 соляной кислоты, кипятят 1 мин, охлаждают, добавляют 1 см^3 раствора арсеназо III, доводят до метки 2 моль/дм^3 соляной кислотой, перемешивают и через 5 мин, но не позднее 30 мин, измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 или ФЭК-М с красным светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см или на спектрофотометре при 665 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Массовая доля циркония, %	Объем аликвотной части, см^3	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,01 до 0,05 включ.	25	0,05
» 0,05 » 0,1	10	0,02
Св. 0,1 » 0,2	5	0,01
» 0,2 » 0,3	2,5	0,005

В качестве раствора сравнения используют такой же раствор, но без добавления арсеназо III. Из полученной оптической плотности вычитают оптическую плотность раствора арсеназо III, приготовленного следующим образом: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 1 см^3 раствора арсеназо III, до метки доливают 2 моль/дм^3 соляной кислотой, перемешивают и измеряют относительно воды. По найденной разнице оптических плотностей с помощью градуировочного графика находят содержание циркония в растворе.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3.2. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью по 50 см^3 вносят 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 см^3 стандартного раствора Б циркония, добавляют 10 см^3 2 моль/дм^3 соляной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса циркония, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части, г.

3.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}004 + 0{,}02X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}005 + 0{,}03X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87.

3.4.3, 3.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПИКРОМИН-ЭПСИЛОН

(при массовой доле циркония от 0,005 до 0,3 %)

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения циркония с пикромином-эпсилон в растворе 0,9—1,2 моль/дм^3 соляной кислоты и измерении оптической плотности раствора.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, раствор 2 моль/дм^3 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота аскорбиновая, раствор 10 г/дм^3.

Аммиак водный, раствор по ГОСТ 3760—79.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор 100 г/дм^3.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 20 г/дм^3.

Соль динатриевая этилендиамин — N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, раствор 20 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Пикромин-эпсилон, водный раствор 20 г/дм^3.

Железо хлорное по ГОСТ 4147—74, раствор 10 г/дм^3.

Цирконий металлический (йодидный).

Циркония хлорокись.

Стандартные растворы циркония.

Раствор А: 0,1 г металлического циркония помещают в платиновую чашку, добавляют 10 см^3 концентрированной серной кислоты и 1 см^3 фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. По растворении раствор упаривают до начала появления белого дыма серной кислоты. По охлаждении стенки чашки ополаскивают водой, раствор перемешивают и вновь упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. По охлаждении к остатку добавляют 25 см^3 воды, нагревают до получения прозрачного раствора, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г циркония.

Раствор Б: 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором 2 моль/дм^3 соляной кислоты и перемешивают. Раствор Б готовят в день применения.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г циркония.

Раствор В: 10 см^3 раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки раствором 2 моль/дм^3 соляной кислоты и перемешивают. Раствор В готовят в день применения.

1 см^3 раствора В содержит 0,000005 г циркония.

Стандартные растворы циркония из хлорокиси циркония

Раствор А: 3,5 г хлорокиси циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) помещают в колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в растворе 2 моль/дм^3 соляной кислоты, до метки доливают этой же кислотой. Массовую долю циркония в растворе устанавливают гравиметрическим методом в виде двуокиси циркония.

Раствор Б: 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают раствором 2 моль/дм^3 соляной кислоты и перемешивают. Раствор Б готовят в день применения.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00005 г циркония.

Раствор В: 10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором 2 моль/дм³ соляной кислоты и перемешивают. Раствор В готовят в день применения.

1 см³ раствора В содержит 0,000005 г циркония.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. При массовой доле циркония свыше 0,015 %

Навеску бронзы (см. табл. 2) помещают в платиновую или фторопластовую, или стеклоуглеродную чашку, добавляют 1 см³ фтористоводородной кислоты и 10 см³ азотной кислоты (1:1). После прекращения бурной реакции реакционную смесь нагревают до полного растворения навески. К полученному раствору добавляют 1 см³ серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения ополаскивают стенки чашки водой и снова упаривают до выделения белого дыма серной кислоты. Остаток растворяют в 5 см³ воды при нагревании, охлаждают, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ раствором 2 моль/дм³ соляной кислотой, до метки доливают этой же кислотой и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части, см³	Количество добавляемых реактивов, см3		
			HCl (1:1)	тиомочевина	этиловый спирт
От 0,005 до 0,02 включ.	0,5	25	2,5	2	—
Св. 0,02 » 0,05 »	0,5	10	5,0	10	10
» 0,05 » 0,10 »	0,5	5	8,5	10	10
» 0,10 » 0,20 »	0,5	2	8,5	10	5
» 0,20 » 0,30 »	0,25	2	8,5	5	—

Аликвотную часть раствора (см. табл. 2) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, разбавляют водой до 20 см³, нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин. Затем раствор охлаждают, добавляют соляную кислоту (см. табл. 2), 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, раствор тиомочевины (см. табл. 2) и выдерживают 10 мин. Затем добавляют этиловый спирт (см. табл. 2), воды до ~ 40 см³, 2 см³ раствора пикромин-эпсилон, доливают до метки водой и перемешивают. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при 566 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см или на фотоэлектроколориметре с желтым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 или 3 см относительно раствора сравнения.

Раствор сравнения: в мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают аликвотную часть раствора (см. табл. 2), добавляют раствор тиомочевины (см. табл. 2), 2 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 1 см³ раствора трилона Б и выдерживают 10 мин. Затем добавляют 2 см³ раствора пикромин-эпсилон, до метки доливают водой и перемешивают.

4.3.2. *При массовой доле циркония до 0,015 %.*

Растворение навески (см. табл. 2) и выпаривание до белого дыма серной кислоты проводят так же, как указано в п. 4.3.1. Остаток растворяют в воде, раствор переносят в стакан вместимостью 250 см³, разбавляют водой до 100 см³. Затем добавляют 1 см³ раствора хлорного железа и раствор аммиака до образования растворимого синего комплекса меди. Раствор выдерживают при 50—60 °С для коагуляции осадка гидроокиси железа и циркония. Выделившийся осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, стакан и осадок промывают горячим раствором хлористого аммония 7—8 раз. Осадок растворяют в растворе 2 моль/дм³ соляной кислоты в стакан, в котором проводилось осаждение, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают. Аликвотную часть раствора (см. табл. 2) помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, упаривают до 20 см³ и далее анализ проводят, как указано в п. 4.3.1.

4.3.3. *Построение градуировочного графика*

В шесть мерных колб вместимостью до 50 см³ последовательно добавляют 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора В циркония, разбавляют водой до 20 см³, нагревают до кипения и кипятят 1—2 мин. Раствор охлаждают, добавляют по 8,5 см³ раствора соляной кислоты (1:1) и далее поступают, как указано в п. 4.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий циркония.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m — масса навески, соответствующая аликвотной части, г.

4.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}003 + 0{,}04X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

4.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}004 + 0{,}05X,$$

где X — массовая доля циркония в сплаве, %.

4.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87.

Разд. 4. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

gost.e-ecolog.ru