УДК 669.15—194:546.76.06:006.354 Группа В39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения хрома

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of chromium determination

ОКСТУ 0809

ГОСТ 12350—78*

(СТ СЭВ 961—78)

Взамен

ГОСТ 12350—66, кроме общих указаний

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения хрома (при массовых долях от 0,01 до 0,50%), титриметрический метод определения хрома (при массовых долях от 0,20 до 35,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 961—78.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (0,01—0,50%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении дифенилкарбазида хромом (VI) в сернокислой среде до окрашенного в красно-фиолетовый цвет соединения и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 546 нм.

Железо, никель, марганец и другие элементы, мешающие анализу, отделяют осаждением углекислым натрием.

2.2. Аппаратура и реактивы

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

* *Переиздание июль с Изменениями 1, 2, утвержденными в декабре 1980 г., августе 1984 г. (ИУС 3—81; 11—84).*

gost.e-ecolog.ru

Фотоэлектроколориметр и спектрофотометр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или по ГОСТ 14265—79 и разбавленная 1:1, 1:4.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 1%-ный раствор.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79, 20%-ный раствор.

Дифенилкарбазид по ГОСТ 5859—78, 0,1 %-ный свежеприготовленный раствор, 0,1 г дифенилкарбазида растворяют в 10 см³ уксусной кислоты, приливают 90 см³ воды и перемешивают.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, стандартные растворы А и Б.

Приготовление раствора А. 0,2829 г свежеперекристаллизованного и высушенного при 170—180°С до постоянной массы двухромовокислого калия растворяют в 200 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г хрома.

Приготовление раствора Б. 200 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,00002 г хрома.

2.3. Проведение анализа

Навеску стали 0,2 г при массовой доле хрома от 0,01 до 0,3 % и 0,1 г при массовой доле хрома свыше 0,3 до 0,5% помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты и умеренно нагревают до растворения. Затем приливают по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2—3 см³. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, осторожно приливают 5 см³ серной кислоты 1:1 и выпаривают до появления ее паров. По охлаждении приливают 25—30 см³ воды и нагревают до растворения солей. В горячий раствор приливают 2 см³ раствора марганцовокислого калия кипятят до полного выпадания осадка двуокиси марганца и разбавляют водой до 40—50 см³. Затем осторожно, небольшими порциями, приливают 30 см³ раствора углекислого натрия. Раствор с осадком нагревают до коагуляции осадка, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор отфильтровывают через два сухих фильтра «белая лента» в колбу, первые порции фильтрата отбрасывают.

Аликвотную часть раствора 50 см³ при массовой доле хрома от 0,01 до 0,05% или 10 см³ при массовой доле хрома свыше 0,05 до 0,5% помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и приливают 3 см³ серной кислоты 1:4. Раствор перемешивают, приливают 5 см³

раствора дифенилкарбазида, доливают водой до метки и перемешивают. Если в стали содержится ванадий, растворы после прибавления раствора дифенилкарбазида выдерживают в течение 15 мин.

Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при $\lambda=546$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале длин волн 530—550 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм, используя в качестве раствора сравнения воду.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта. Содержание хрома определяют по градуировочному графику.

Построение градуировочного графика.

В шесть мерных колб вместимостью 250 см³ приливают последовательно 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора Б, содержащих 0,04; 0,08; 0,12; 0,16; 0,20 и 0,24 мг хрома. Раствор в каждой колбе доливают водой до метки и перемешивают.

Из каждой мерной колбы отбирают три аликвотные части раствора по 25 см³ и помещают в мерные колбы вместимостью 100 см³. В каждую колбу приливают 3 см³ серной кислоты 1:4, 5 см³ 0,1%-ного раствора дифенилкарбазида, перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают. Через 5 мин оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при $\lambda=546$ нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале длин волн 530—550 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 100 см³ приливают 25—30 см³ воды, 3 см³ серной кислоты 1:4 и 5 см³ 0,1%-ного раствора дифенилкарбазида, перемешивая раствор после прибавления каждого реактива. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им концентрациям хрома строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2.4. Обработка результатов

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

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

где m—масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, мг;

m_1—масса хрома, найденная по градуировочному графику, мг.

(Измененная редакция, Изм. №2).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА (0,20—35,0 %)

3.1. Сущность метода

Хром (III) окисляют надсернокислым аммонием до хрома (VI) в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Хромовую кислоту титруют раствором соли железа (II) и устанавливают конечную точку потенциометрически или визуально методом обратного титрования. В последнем случае избыток железа (II) оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

Присутствующий в растворе ванадий после окисления титруют потенциометрически раствором соли железа (II) и учитывают при расчете массовой доли хрома.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Аппаратура и реактивы

Установка для потенциометрического титрования:

пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный, хлорсеребряный или вольфрамовый;

магнитная мешалка;

милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющие четко фиксировать скачок потенциала в конечной точке при титровании с выбранной парой электродов. При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет производить измерения в пределах шкалы прибора.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или по ГОСТ 14265—79 и разбавленная 1:1, 1:4, 1:20.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь кислот: к 720 см^3 воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 200 см^3 серной кислоты, охлаждают, приливают 80 см^3 ортофосфорной кислоты и перемешивают.

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—78.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,2%-ный раствор.

Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478—75, 25%-ный раствор.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77, 0,5%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 5%-ный раствор.

Мочевина по ГОСТ 6691—77, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, 2%-ный раствор.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, 2%-ный раствор.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839—77, перекристаллизованный и высушенный при 105—110°С до постоянной массы.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, перекристаллизованный и высушенный при 180—200°С до постоянной массы.

Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, 0,1 н. стандартный раствор. 40 г соли Мора растворяют в 200 см³ серной кислоты 1:20, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки серной кислотой 1:20 и перемешивают.

0,05 н. стандартный раствор: 500 см³ 0,1 н. стандартного раствора соли Мора переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки серной кислотой 1:20 и перемешивают.

Массовую концентрацию 0,1 н. раствора соли Мора устанавливают по двухромовокислому калию, 0,1000—0,2000 г двухромовокислого калия помещают в стакан вместимостью 500 см³, растворяют в 200 см³ воды, приливают 40 см³ серной кислоты 1:4 и перемешивают. В стакан с раствором погружают электроды, включают мешалку и быстро приливают раствор соли Мора до получения слабо-желтой окраски. Затем раствор соли Мора прибавляют медленно по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли раствора. Объем раствора в бюретке, соответствующий максимальному изменению показаний прибора принимают за объем, пошедший на титрование.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (T), выраженную в граммах хрома, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0{,}3535}{V},$$

где m—масса навески двухромовокислого калия, г;

0,3535—коэффициент пересчета двухромовокислого калия на хром;

V—объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³.

Калий марганцовокислый 0,1 н. стандартный раствор. 31,6 г марганцовокислого калия растворяют в воде, раствор переносят в бутыль из темного стекла вместимостью 10 дм³, доливают водой до объема 10 дм³, перемешивают и оставляют на 7—10 дней. Отстоявшийся раствор переливают, пользуясь стеклянным сифоном, не доходящим до дна бутыли на 10—15 мм, в другую бутыль из темного стекла.

0,05 н. стандартный раствор. 15,8 г марганцовокислого калия растворяют в воде и далее поступают, как при приготовлении 0,1 н. стандартного раствора.

Устанавливают соотношение между растворами марганцовокислого калия и соли Мора. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см³ приливают из бюретки 25 см³ раствора соли Мора, 100—120 мл серной кислоты 1:20 и титруют 0,1 н. раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин.

Соотношение между растворами марганцовокислого калия и солью Мора вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_2}{V_1},$$

где V_1—объем раствора соли Мора, взятый для титрования, мл;

V_2—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислому натрию. В коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 200 см³ серной кислоты 1:20, нагревают до 70—75°С и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски. К содержимому колбы прибавляют 0,2000 г щавелевокислого натрия и после растворения навески титруют при перемешивании раствором марганцовокислого калия до устойчивой в течение 1 мин розовой окраски. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60°С.

Массовую концентрацию 0,1 н. раствора марганцовокислого калия (T), выраженную в граммах хрома, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0{,}2 \cdot 0{,}2588}{V},$$

где 0,2—масса навески щавелевокислого натрия, г;

0,2588—коэффициент пересчета щавелевокислого натрия на хром;

V—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. *Подготовка раствора к титрованию*

Навеску стали

1 г при массовой доле хрома от 0,2 до 2%,
0,5 г » » » » 2 » 5 %,
0,25 г » » » » 5 » 10 %,
0,2 г » » » » 10 » 35 %

помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 500—600 см³, приливают 50—70 см³ смеси серной и фосфорной кислот, нагревают до разложения навески. Приливают 3—5 см³ азотной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Если сталь не растворяется в смеси серной и фосфорной кислот, навеску растворяют в 20—30 см³ соляной кислоты, затем прибавляют 3—5 см³ азотной кислоты и продолжают нагревать до удаления окислов азота. К раствору приливают 50—70 см³ смеси серной и фосфорной кислот (при содержании в стали свыше 5% вольфрама, приливают еще 5—10 см³ ортофосфорной кислоты) и выпаривают его до появления паров серной кислоты.

Стенки стакана обмывают водой и раствор вновь выпаривают до паров серной кислоты. Содержимое колбы охлаждают, приливают 100 см³ воды и нагревают до растворения солей.

При анализе сталей, содержащих большое количество карбидов, нерастворимый остаток фильтруют на фильтр «белая лента», содержащий небольшое количество фильтробумажной массы. Фильтрат собирают в колбу вместимостью 500 см³. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой, собирая промывную жидкость в ту же колбу.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 900—950°С и охлаждают.

Осадок в тигле смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты и 3—4 мл фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха и прокаливают при 550—600°С. Остаток в тигле сплавляют с 2—3 г пиросернокислого калия. Тигель охлаждают, помещают в стакан вместимостью 300 см³ и плав выщелачивают при нагревании в 30—40 см³ воды. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату.

При анализе сталей с массовой долей марганца, менее 0,1% к раствору прибавляют 1 мл 0,5%-ного раствора сернокислого марганца.

Раствор разбавляют водой до 250 см³, приливают 10—15 см³ 0,2%-ного раствора азотнокислого серебра, 30—40 см³ 25%-ного раствора надсернокислого аммония и нагревают до появления малиновой окраски. Затем раствор кипятят до полного разрушения избытка надсернокислого аммония, приливают 10 см³ 5%-ного раствора хлористого натрия и осторожно кипятят до исчезновения малиновой окраски. Раствор охлаждают до комнатной температуры, перемешивают и титруют (см. пп. 3.3.2 и 3.3.3).

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3.2. *Потенциометрическое титрование*

В стакан с испытуемым раствором погружают электроды, включают мешалку, раствор перемешивают и быстро приливают 0,1 н. раствор соли Мора до получения слабо-желтой окраски. Затем раствор соли Мора прибавляют медленно по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли. Объем раствора в бюретке, соответствующий мак-

симальному изменению показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

В присутствии ванадия вначале оттитровывают суммарное содержание хрома и ванадия, затем прибавляют по каплям 2%-ный раствор марганцовокислого калия до появления розовой окраски, устойчивой в течение 2 мин. Избыток марганцовокислого калия восстанавливают 1—2 каплями 2%-ного раствора азотистокислого натрия до исчезновения розовой окраски, прибавляют 20 см³ 10%-ного раствора мочевины, 25 см³ серной кислоты 1:1 (при этом стрелка милливольтметра возвращается в исходное положение) и титруют раствором соли Мора, прибавляя его по каплям, как указано выше. Разность в объемах раствора в бюретке между первым и вторым титрованием принимают за объем, пошедший на титрование хрома.

При массовой доле хрома в стали менее 2% для титрования применяют 0,05 н. раствор соли Мора.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.3. *Визуальное титрование*

В колбу с испытуемым раствором приливают из бюретки 0,1 н. раствор соли Мора до перехода окраски из желто-оранжевой в зеленую и избыток 7—10 см³. Ионы железа (II) оттитровывают 0,1 н. раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, устойчивой в течение 2 мин.

При массовой доле хрома в стали менее 2% для титрования применяют 0,05 н. растворы соли Мора и марганцовокислого калия.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. При потенциометрическом титровании массовую долю хрома (X) в процентах в сталях, не содержащих ванадий, вычисляют по формуле

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

где V—объем раствора соли Мора, пошедший на титрование хрома, см³;

T—массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в граммах хрома;

m—масса навески, г.

Массовую долю хрома в процентах (X_2) в сталях, содержащих ванадий, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(V_1 - V_2)T \cdot 100}{m},$$

где V_1—объем раствора соли Мора, пошедший на титрование хрома и ванадия, см³;

V_2—объем раствора соли Мора, пошедший на титрование ванадия, см^3;

T—массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в граммах хрома;

m—масса навески, г.

3.4.2. При титровании хрома с визуальным установлением конечной точки массовую долю хрома (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{(V_1K - V_2)T \cdot 100}{m},$$

где V_1—объем раствора соли Мора, взятый для титрования, см^3;

K—соотношение между растворами марганцовокислого калия и соли Мора;

V_2—объем раствора марганцовокислого калия, пошедший на титрование, см^3;

T—массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в граммах хрома;

m—масса навески, г.

Абсолютные допускаемые расхождения между крайними результатами трех параллельных определений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля хрома, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	Массовая доля хрома, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,05	0,005	От 3,0 до 5,0	0,08
Св. 0,05 » 0,10	0,010	Св. 5,0 » 10,0	0,13
» 0,10 » 0,20	0,020	» 10,0 » 15,0	0,19
» 0,20 » 1,0	0,03	» 15,0 » 20,0	0,24
» 1,0 » 2,0	0,04	» 20,0 » 25,0	0,30
» 2,0 » 3,0	0,06	» 25,0 » 35,0	0,35

* Таблица 1 исключена.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Изменение № 3 ГОСТ 12350—78 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 05.07.91 № 1211

Дата введения 01.03.92

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 20560—81 на ГОСТ 28473—90.

Пункт 2.2. Заменить ссылку: ГОСТ 14265—79 на ГОСТ 14262—78;

(Продолжение см. с. 44)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12350—78)

и ...очить ссылку: ГОСТ 5859—78.

Пункт 2.3. Первый абзац после слов «Затем осторожно, небольшими порциями» дополнить словами: «при перемешивании»;

последний абзац. Заменить слова: «концентрациям хрома» на «массам хрома».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли хрома указаны в таблице.

(Продолжение см. с. 45)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12350—78)

Массовая доля хрома, %	Нормы точности и нормативы контроля точности, %				
	Δ	d_2	$d_к$	d_3	δ
От 0,010 до 0,025 включ.	0,004	0,004	0,005	0,005	0,003
Св. 0,025 » 0,05 »	0,005	0,007	0,008	0,008	0,004
» 0,05 » 0,12 »	0,008	0,008	0,010	0,010	0,005
» 0,12 » 0,25 »	0,016	0,016	0,020	0,020	0,010
» 0,25 » 0,50 »	0,024	0,025	0,030	0,030	0,015
» 0,50 » 1,0 »	0,03	0,03	0,04	0,04	0,02
» 1,0 » 2,0 »	0,04	0,04	0,05	0,05	0,03
» 2,0 » 5,0 »	0,06	0,07	0,08	0,08	0,04
» 5,0 » 10,0 »	0,10	0,10	0,12	0,12	0,06
» 10,0 » 20,0 »	0,16	0,16	0,20	0,20	0,10
» 20,0 » 35,0 »	0,20	0,20	0,25	0,25	0,13

(Продолжение см. с. 46)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12350—78)

Раздел 3. По всему тексту заменить слово: «титр» на «массовую концентрацию»; обозначения, формулы, экспликации. Для массовой концентрации раствора соли Мора заменить обозначение: (Т) на (С); для массовой концентрации раствора марганцовокислого калия заменить обозначение: (Т) на (C_1); заменить обозначение: н. на «молярную концентрацию эквивалента моль/дм³».

Пункт 3.2. Тринадцатый абзац после слов «25 %-ный раствор» дополнить словом: «свежеприготовленный»;

заменить слово: «Мочевина» на «Карбамид»;

после слов «Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74» заменить слова: «2 %-ный раствор» на «раствор 20 г/дм³, свежеприготовленный»;

заменить ссылку: ГОСТ 14265—79 на ГОСТ 14262—78.

Пункт 3.2.2. Второй абзац. Заменить слово: «мочевины» на «карбамида».

Пункт 3.4.2 изложить в новой редакции: «3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли хрома указаны в таблице».

(ИУС № 10 1991 г.)

gost.e-ecolog.ru