УДК 669.715:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения циркония

Aluminium casting and deformable alloys. Methods for determination of zirconium

ГОСТ 11739.23—82 (СТ СЭВ 2001—79)

Взамен ГОСТ 11739.23—78

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 6 июля 1982 г. № 2604 срок введения установлен

с 01.07.83

Постановлением Госстандарта СССР от 03.12.87 № 4365 срок действия продлен до 01.07.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения циркония (при массовой доле циркония от 0,01 до 1 %) с органическими реагентами арсеназо I и ксиленоловый оранжевый и титриметрический метод определения циркония (при массовой доле циркония от 0,1 до 1 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2001—79.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АРСЕНАЗО I

2.1. Сущность метода

Метод основан на взаимодействии циркония с реагентом арсеназо I. В результате взаимодействия реагента с цирконием образуется комплексное соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет.

Максимальное развитие окраски происходит при pH 1,6—1,8. Необходимая кислотность достигается путем нейтрализации раст-

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

Переиздание. Ноябрь 1989 г.

gost.e-ecolog.ru

вора и последующего добавления 1 н. раствора соляной кислоты. Для стабилизации комплексного соединения добавляют раствор желатина. В этих условиях комплексное соединение циркония с арсеназо I устойчиво в течение двух-трех суток. Определению не мешают алюминий, железо, марганец (до 1,0 % каждый), магний, медь, цинк (до 5 % каждый), хром (до 0,5 %).

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота фениларсоновая, 1 %-ный раствор.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, плотностью 1,19 г/см^3, разбавленная 1 : 1, 1 : 6 и 1 н. раствор.

Цирконий хлористый, запаянный в ампулах.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Желатин пищевой по ГОСТ 11293—78, 0,5 %-ный раствор.

Арсеназо I (уранон), 0,02 %-ный водный раствор.

Конго красный.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 20 %-ный раствор.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 10,22 г хлористого циркония растворяют в 100 см^3 соляной кислоты (1 : 1), раствор фильтруют, разбавляют водой до 1000 см^3 и перемешивают. Для установки титра раствора хлористого циркония 5 см^3 раствора отбирают в стакан вместимостью 600 см^3, разбавляют водой до объема 300—350 см^3, приливают 25 см^3 соляной кислоты плотностью 1,19 г/см^3 и осаждают цирконий 20 см^3 раствора фениларсоновой кислоты. Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до кипения, кипятят 10 мин, затем оставляют стоять 30 мин в теплом месте для коагуляции осадка. Осадок собирают на фильтре средней плотности, промывают 12—15 раз горячим раствором соляной кислоты (1 : 6). Осадок на фильтре сушат, сжигают, прокаливают в муфеле при 1000—1050 °С в течение 2—3 ч и взвешивают.

Титр раствора хлористого циркония (T) в г/см^3 циркония вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0{,}7402}{V},$$

где m — масса двуокиси циркония, г;

V — аликвотная часть раствора, см^3;

0,7402 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий.

Теоретический титр такого раствора равен 0,004.

Раствор Б готовят разбавлением раствора А в десять раз.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску сплава массой 1 г растворяют в 40 см³ соляной кислоты (1 : 1), добавляют 10 капель азотной кислоты. После растворения пробы добавляют 60 см³ горячей воды, кипятят и охлаждают. Если в растворе имеется осадок, его необходимо обработать следующим образом: осадок отфильтровывают через фильтр «синяя лента», тщательно промывают горячей водой с добавлением соляной кислоты. Фильтрат сохраняют. Осадок помещают в платиновый тигель, прокаливают, охлаждают платиновый тигель, добавляют несколько капель фтористоводородной кислоты, чтобы смочить весь остаток, добавляют по каплям азотную кислоту до тех пор, пока не отгонят весь кремний. Содержимое тигля выпаривают досуха, затем помещают в муфель, спустя 1—2 мин тигель вынимают и охлаждают. Если в тигле после отгонки кремния остался осадок, поступают следующим образом. В тигель добавляют смесь, состоящую из 2 г борной кислоты и 4 г углекислого натрия. Тщательно перемешивают, ставят в муфель и сплавляют при 800—1000 °С 5—7 мин, плав выщелачивают в горячей воде (приблизительно 80 см³), раствор нейтрализуют соляной кислотой до синего цвета бумаги конго и, если требуется определить раздельно нерастворимое соединение циркония и растворимый цирконий, то первоначальный фильтрат и раствор после выщелачивания анализируют раздельно. Если нужно определить общее содержание циркония, то раствор после выщелачивания присоединяют к фильтрату, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Отфильтровывают часть раствора и в мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают аликвотные части согласно табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,01 до 0,1	50
Св 0,1 » 1	5

Разбавляют аликвотную часть водой до 50 см³, нейтрализуют аммиаком по бумаге конго до слабощелочной реакции. Нейтрализацию считают законченной, если от капли соляной кислоты (1 : 1) бумага конго окрасится в фиолетовый цвет, а от одной капли аммиака снова приобретает красный цвет. В раствор приливают 10 см³ 1 н. раствора соляной кислоты, 5 см³ раствора желатина, 5 см³ раствора арсеназо I. Разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность в фотоколориметре с желтым светофильтром (λ=572 нм) в кювете длиной 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа со всеми реактивами.

2.3.2. Для определения циркония от 0,01 до 1,0 % строят два градуировочных графика.

Для определения циркония от 0,01 до 0,1 % к навескам алюминия массой 1 г добавляют стандартный раствор циркония Б от 0,25 до 2,5 $см^3$ с интервалом в 0,25 $см^3$, для определения циркония от 0,1 до 1,0 % добавляют стандартный раствор циркония А от 0,25 до 2,5 $см^3$ с интервалом в 0,25 $см^3$. Затем растворяют навески алюминия в 40 $см^3$ раствора гидроокиси натрия. В охлажденный раствор добавляют небольшими порциями при помешивании 75 $см^3$ соляной кислоты (1 : 1) и несколько капель азотной кислоты, нагревают и затем после охлаждения переводят растворы в мерные колбы вместимостью 250 $см^3$. Отбирают аликвотные части согласно табл. 1 и затем проводят анализ, как указано в п. 2.3.1. По найденным значениям оптической плотности строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Содержание циркония находят по градуировочному графику.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,05	0,004
Св. 0,05 » 0,1	0,02
» 0,1 » 0,5	0,04
» 0,5 » 1	0,06

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении сплава в гидроокиси натрия в присутствии перекиси водорода или в смеси соляной и азотной кислот, в случае кислотного растворения на подщелачивании гидроокисью натрия; на растворении осадка гидроокиси с содержанием циркония в смеси серной кислоты и перекиси водорода; на образовании красного комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым в 0,2 н. сернокислой среде и измерении оптической плотности раствора при длине волны 530 нм. Мешающее влияние железа устраняют добавлением аскорбиновой кислоты.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, плотностью 1,19 г/см^3 и разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, плотностью 1,19 г/см^3 и разбавленная 1 : 1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, плотностью 1,34 г/см^3, 8 н., 1 н. и 0,2 н. растворы.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, 40 %-ный раствор.

Кислота аскорбиновая, 2 %-ный раствор, свежеприготовленный.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, 25 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, 0,1 %-ный раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Цирконий металлический.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 0,5000 г металлического циркония растворяют в платиновой чашке в 1 см^3 раствора фтористоводородной кислоты и 1—3 см^3 азотной кислоты, добавляя ее по каплям. После растворения раствор выпаривают досуха и повторяют выпаривание еще два раза, добавляя по 5 см^3 азотной кислоты. После охлаждения сухой осадок растворяют в 1 н. растворе серной кислоты при слабом нагревании, смывая 1 н. раствором серной кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки этой же кислотой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,5 мг циркония.

Раствор Б: 20 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,10 мг циркония.

Алюминий металлический, 99,99 %-ный с массовой долей циркония не менее 0.005 %.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Приготовление и растворение сплава производят одним из следующих способов.

3.3.1.1. При полном кислотном растворении циркония в зависимости от ожидаемого содержания циркония взвешивают навеску сплава согласно табл. 3 и помещают в высокий стакан вместимостью 400 см^3. Добавляют 60 см^3 раствора гидроокиси натрия и накрывают часовым стеклом. Растворение ускоряют, добавляя по 5 см^3 раствора перекиси водорода, при необходимости, раствор охлаждают.

После прекращения бурной реакции раствор нагревают для ускорения растворения. После растворения перекись водорода удаляют слабым кипячением, затем ополаскивают часовое стекло и стенки стакана водой и разбавляют раствор водой до объема при-

мерно 200 см³. Раствор выдерживают при температуре несколько ниже температуры кипения в течение 30—60 мин, затем при комнатной температуре 4—5 ч. Далее раствор фильтруют через фильтр средней плотности и фильтр промывают 4—5 раз горячей водой.

Таблица 3

Массовая доля циркония, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора, см³	Содержание циркония в аликвотной части раствора, мг
От 0,01 до 0,10	2	25	От 0,020 до 0,200
Св. 0,10 » 0,30	1	25	» 0,100 » 0,300
» 0,30 » 0,50	0,5	25	» 0,100 » 0,250
» 0,50 » 1,00	0,5	10	» 0,100 » 0,200

Осадок с фильтра смывают водой в стакан, в котором проводилось растворение, затем стакан подставляют под воронку и промывают фильтр 32 см³ горячего 8 н. раствора серной кислоты, к которому добавляют 2—3 см³ раствора перекиси водорода. Фильтр промывают горячей водой до полной нейтрализации. Кислый раствор нагревают для растворения осадка, избыток перекиси водорода удаляют кипячением.

Раствор фильтруют через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Из анализируемого раствора отбирают аликвотную часть согласно табл. 3 в мерную колбу вместимостью 100 см³. В случае аликвотной части объемом 10 см³ к раствору добавляют 1 н. раствор серной кислоты до 25 см³. К раствору в колбе добавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и доливают объем раствора водой до 90 см³.

3.3.1.2. При частичном кислотном растворении циркония в зависимости от содержания циркония отбирают навеску сплава массой согласно табл. 3, помещают в стакан вместимостью 400 см³ и накрывают часовым стеклом. Добавляют 40 см³ раствора соляной кислоты и 10 см³ азотной кислоты. После завершения бурной реакции раствор нагревают для ускорения растворения. После растворения пробы часовое стекло и стенки стакана ополаскивают горячей водой и добавляют еще примерно 50 см³ горячей воды.

В случае получения недостаточно прозрачного раствора, раствор фильтруют через плотный фильтр в другой стакан вместимостью 400 см³. Осадок с фильтром промывают 5—7 раз горячей водой и фильтрат сохраняют. Затем после озоления фильтрата в платиновом тигле осадок прокаливают при 700 °С в течение 5—10 мин. После охлаждения в платиновый тигель добавляют 0,5—

1 см³ фтористоводородной кислоты и по каплям 1—3 см³ азотной кислоты. Содержимое тигля выпаривают досуха, затем тигель помещают в печь при 700 °С на 2—3 мин и оставляют до охлаждения. При наличии остатка в тигель добавляют 1 г борной кислоты и 2 г углекислого натрия и тщательно перемешивают. Далее остаток сплавляют при 800—1000 °С и в течение 5—7 мин. Сплав охлаждают и выщелачивают примерно 50 см³ горячей воды. Полученный раствор нейтрализуют раствором соляной кислоты и смывают водой в первоначальный фильтрат.

Объем раствора не должен превышать 150 см³. При необходимости раствор упаривают. Затем добавляют при постоянном перемешивании раствор гидроокиси натрия для полного растворения образовавшегося осадка гидроокиси алюминия и еще в избыток 40 см³. Стакан накрывают часовым стеклом и раствор с остатком выдерживают в течение 30—60 мин, не доводя до кипения, затем в течение 4—5 ч при комнатной температуре.

Далее поступают согласно п. 3.3.1.1.

3.3.2. Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 3.3.1, используя вместо анализируемой пробы алюминий.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в семь из восьми колб вместимостью по 100 см³ отмеряют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 и 15,0 см³ раствора Б, что соответствует 0,02; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 мг циркония. В восьмую колбу раствор Б не добавляют. В каждую колбу добавляют по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и доливают 0,2 н. раствором серной кислоты до объема примерно 90 см³.

3.3.4. К анализируемому раствору, раствору контрольного опыта и градуировочным растворам объемом 90 см³, находящимся в мерных колбах вместимостью 100 см³, добавляют по 8 см³ раствора ксиленового оранжевого, колбы доливают до метки 0,2 н. раствором серной кислоты и перемешивают.

Оптическую плотность раствора окрашенного комплекса измеряют через 60 мин при длине волны 530 нм. Раствором сравнения служит вода.

Из значений оптической плотности градуировочных растворов вычитают значение оптической плотности раствора, приготовленного без добавления раствора циркония, и по полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot V_1}{m\ V_2} \cdot 100,$$

где m_1 — масса циркония в аликвотной части анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса циркония в растворе контрольного опыта найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — общий объем анализируемого раствора, см^3;

V_2 — объем аликвотной части анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески сплава, г.

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля циркония, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,01 до 0,05	0,005
Св. 0,05 » 0,10	0,01
» 0,10 » 0,50	0,04
» 0,50 » 1,0	0,05

4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

4.1. Сущность метода

Цирконий образует с реагентом ксиленоловый оранжевый комплексное соединение красного цвета, устойчивое в сильно кислой среде. Это соединение менее прочное, чем соединение циркония с трилоном Б, что позволяет титровать цирконий раствором трилона Б в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого. Алюминий и компоненты алюминиевых сплавов титрованию циркония не мешают. Влияние четырехвалентного церия, трехвалентного железа и титана устраняют гидроксиламином.

4.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1 : 1 и 2 %-ный раствор.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, 10 %-ный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, 0,05 %-ный раствор.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,025 М раствор: 9,3061 г трилона Б растворяют в небольшом количестве воды и переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3.

Устанавливают титр раствора трилона Б по раствору хлористого циркония: 5 см^3 стандартного раствора циркония (см. п. 2.2) отбирают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 70 см^3 воды, подогретой до 80—90 °С, 30 см^3 раствора солянокис-

лого гидроксиламина, 6 капель ксиленолового оранжевого. Титруют раствором трилона Б до изменения цвета раствора из розового в желтый. Титр раствора трилона Б (T), выраженный в граммах циркония, содержащихся в 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где m — масса циркония, содержащегося в аликвотной части стандартного раствора циркония, г;

V — объем раствора трилона Б, затраченного на титрование, см³.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску сплава массой 1 г при массовой доле циркония до 1,0 % растворяют в 50 см³ соляной кислоты (1 : 1). Для полного растворения сплава приливают еще восемь-десять капель азотной кислоты. К полученному раствору прибавляют 100 см³ горячей воды и нагревают до кипения. Затем к горячему раствору прибавляют 50 см³ раствора гидроксиламина, восемь капель раствора ксиленолового оранжевого и титруют цирконий раствором трилона Б до перехода окраски раствора из красной в желтую.

4.3.2. Если после кипячения с азотной кислотой все же остается осадок, то поступают следующим образом. Раствор фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу и определяют в растворе содержание циркония, как указано в п. 4.3.1.

Фильтр с осадком промывают семь-восемь раз 2 %-ным раствором соляной кислоты, сушат, сжигают и прокаливают при 800 °С. Затем прибавляют 1—2 г пиросернокислого калия и сплавляют при 500—600 °С. Плав выщелачивают в 100 см³ воды, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 300 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты (1 : 1), нагревают до кипения, затем приливают 10 см³ 10 %-ного раствора гидроксиламина и титруют, как указано в п. 4.3.1.

4.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора трилона Б, израсходованный на титрование, см³;

T — титр раствора трилона Б, выраженный в граммах циркония на см³;

m — масса навески сплава, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля циркония, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,1 до 0,3	0,03
Св. 0,3 » 0,5	0,035
» 0,5 » 1	0,05

gost.e-ecolog.ru