МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТИТАН ГУБЧАТЫЙ

Методы определения хлора

Издание официальное

БЗ 11—99

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 105, Украинским научно-исследовательским и проектным институтом титана

ВНЕСЕН Государственным комитетом Украины по стандартизации, метрологии и сертификации

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 19 октября 1999 г. № 353-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 9853.4—96 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 9853.4—79

© ИПК Издательство стандартов, 2000

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 2
4 Турбидиметрический метод 2
4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства 2
4.2 Порядок проведения измерений 2
4.3 Обработка результатов измерений 3
4.4 Допустимая погрешность измерений 3
5 Кулонометрический метод 3
5.1 Средства измерений и вспомогательные устройства 3
5.2 Порядок подготовки к проведению измерений 4
5.3 Порядок проведения измерений 4
5.4 Обработка результатов измерений 4
5.5 Допустимая погрешность измерений 4
6 Меркуриметрический метод 5
6.1 Средства измерений и вспомогательные устройства 5
6.2 Порядок подготовки к проведению измерений 5
6.3 Порядок проведения измерений 6
6.4 Обработка результатов измерений 6
6.5 Допустимая погрешность измерений 6
7 Требования к квалификации 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТИТАН ГУБЧАТЫЙ

Методы определения хлора

Sponge titanium.
Methods for determination of chlorine

Дата введения 2000—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает турбидиметрический (при массовой доле хлора от 0,003 % до 0,12 %), кулонометрический (при массовой доле хлора от 0,01 % до 0,4 %) и меркуриметрический (при массовой доле хлора от 0,05 % до 0,3 %) методы определения хлора в губчатом титане по ГОСТ 17746.

Турбидиметрический метод основан на реакции образования мелкодисперсного хлорида серебра в растворе пробы без отделения титана и последующем измерении оптической плотности.

Кулонометрический метод основан на кулонометрическом титровании хлорид-ионов в присутствии титана и образовании хлорида серебра. Для уменьшения адсорбции хлорид-ионов осадком вводят поливиниловый спирт.

Меркуриметрический метод основан на образовании малодиссоциированного соединения двухлористой ртути при титровании раствора, содержащего хлор, раствором азотнокислой ртути с применением в качестве индикатора нитропруссида натрия.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232—74 Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4520—78 Ртуть (II) азотнокислая 1-водная. Технические условия

ГОСТ 9656—75 Кислота борная. Технические условия

ГОСТ 10163—76 Крахмал растворимый. Технические условия

ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10779—97 Спирт поливиниловый. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 17746—96 Титан губчатый. Технические условия

ГОСТ 23780—96 Титан губчатый. Методы отбора и подготовки проб

ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 27068—86 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

Издание официальное

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086.
3.2 Отбор и подготовку проб проводят по ГОСТ 23780.
3.3 Массовую долю хлора определяют по двум навескам.

4 Турбидиметрический метод

4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

Спектрофотометр типа СФ-46 или колориметр фотоэлектрический концентрационный типа КФК-2, или аналогичный прибор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, разбавленная 1:5.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и разбавленная 1:19.

Натрия хлорид (натрий хлористый) по ГОСТ 4233.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Серебра нитрат (серебро азотнокислое) по ГОСТ 1277, раствор массовой концентрации 2 г/дм^3.

Государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315.

Стандартные растворы хлорида натрия.

Раствор А: 1,649 г хлорида натрия, высушенного при температуре 383 К до постоянной массы, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 2 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00002 г хлора.

4.2 Порядок проведения измерений

4.2.1 Навеску пробы массой 0,3—1,0 г согласно таблице 1 помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 100 см^3, смачивают 1,5—2,0 см^3 воды. Стакан с пробой помещают в кристаллизатор с холодной дистиллированной водой при температуре не выше (288 ± 2) К и постепенно небольшими порциями приливают 10 см^3 фтористоводородной кислоты (1:5); накрывают стакан крышкой. Пробу растворяют при постоянном перемешивании. После полного растворения навески приливают 3 см^3 концентрированной азотной кислоты до обесцвечивания раствора, при этом стакан накрывают до прекращения реакции, добавляют 1,5 г борной кислоты, перемешивают до растворения борной кислоты и раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Раствор с крышки и стенок полиэтиленового стакана смывают азотной кислотой, разбавленной 1:19, ею же доливают раствор в колбе до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля хлора, %	Масса навески, г	Аликвотная часть раствора, см^3
От 0,003 до 0,01 включ.	1,0	25
Св. 0,01 » 0,08 »	0,5	15
» 0,08 » 0,12 »	0,3	5

Аликвотную часть раствора 5—25 см^3 согласно таблице 1 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, приливают азотную кислоту, разбавленную 1:19, до объема примерно 35 см^3, перемешивают и добавляют 3 см^3 раствора нитрата серебра. Не перемешивая, растворы оставляют в темном месте на 10 мин, далее доливают азотной кислотой, разбавленной 1:19, до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 400 нм толщиной поглощающего слоя 50 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Массовую долю хлора в пробе рассчитывают по градуировочному графику.

4.2.2 Для построения градуировочного графика в семь из восьми мерных колб вместимостью 50 см^3 помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,00010; 0,00012 г хлора.

Раствор восьмой колбы является раствором контрольного опыта.

Растворы во всех колбах разбавляют азотной кислотой, разбавленной 1:19, до объема примерно

35 см^3, перемешивают, добавляют 3 см^3 раствора нитрата серебра. На перемешивая, оставляют в темном месте на 10 мин и далее поступают, как указано в 4.2.1.

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

4.3 Обработка результатов измерений

Массовую долю хлора X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 V}{m V_1} \cdot 100, \qquad (1)$$

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

V — общий объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески , г;

V_1 — объем аликвотной части пробы, см^3.

4.4 Допустимая погрешность измерений

4.4.1 Расхождение между результатами двух измерений и результатами анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не должно превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

В процентах

Массовая доля хлора	Допускаемое расхождение между результатами параллельных измерений	Допускаемое расхождение между результатами анализа	Предел погрешности измерений Δ
От 0,0030 до 0,0100 включ.	0,0015	0,0020	0,0016
Св. 0,010 » 0,030 »	0,007	0,008	0,006
» 0,030 » 0,080 »	0,010	0,015	0,012
» 0,080 » 0,120 »	0,015	0,020	0,016

4.4.2 Контроль точности результатов анализа проводят по стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

Допускается проводить контроль точности результатов анализа по методу добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

Добавками является стандартный раствор А.

5 Кулонометрический метод

5.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

Титратор лабораторный кулонометрический с серебряными электродами (серебро высокой чистоты СВЧ-10 диаметром 2—3 мм) типа Т-201 или аналогичный прибор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, разбавленная 1:5.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, 3 %-ный раствор.

Натрия хлорид (натрий хлористый) по ГОСТ 4233.

Спирт поливиниловый по ГОСТ 10779, раствор массовой концентрации 10 г/дм^3.

Титан губчатый с массовой долей хлора от 0,02 % до 0,04 %.

Аммония молибдат (аммоний молибденовокислый) по ГОСТ 3765, раствор массовой концентрации 300 г/дм^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор молярной концентрации 2 моль/дм^3.

Калия йодид (калий йодистый) по ГОСТ 4232.

Натрия тиосульфат (натрий сернова тистокислый) (фиксанал) по ГОСТ 27068, раствор молярной концентрации 0,05 моль/дм^3.

Крахмал растворимый по ГОСТ 10163, 0,1 %-ный раствор.

Государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315.

Стандартные растворы хлорида натрия.

Раствор А: 1,649 г хлорида натрия (предварительно высушенного при температуре 383 К) растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,0001 г хлора.

5.2 Порядок подготовки к проведению измерений

Перед проведением измерений за 40—60 мин включают в электрическую сеть блоки индикации и стабилизатора тока титратора Т-201.

Устанавливают генераторный ток, равный 20 мА. Задатчик конечной точки титрования устанавливают на значение 15 мкА. Поверхность электродов должна быть блестящей.

Перед выполнением измерений точно устанавливают концентрацию 3 %-ного раствора пероксида водорода. Для этого 100 см^3 концентрированного пероксида водорода помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора 3 см^3 помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

К аликвотной части раствора 25 см^3 добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты, 1 г йодида калия, 3 капли раствора молибдата аммония, 2—3 капли раствора крахмала и титруют раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Концентрацию пероксида водорода устанавливают один раз после приготовления.

Массовую долю пероксида водорода X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V\,T}{V_1} \cdot 100, \qquad (2)$$

где V — объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование, см^3;

T — массовая концентрация тиосульфата натрия по пероксиду водорода, равная 0,00085 г/см^3;

V_1 — общий объем разведения пероксида водорода, см^3.

5.3 Порядок проведения измерений

5.3.1 Навеску массой 0,3 г помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 35—40 см^3, добавляют 15 см^3 фтористоводородной кислоты и закрывают крышкой. После полного растворения пробы раствор с крышки смывают в стакан 2—3 см^3 воды. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Из бюретки добавляют 5 см^3 раствора пероксида водорода и вводят 1 см^3 раствора поливинилового спирта. Общий объем раствора в стакане доводят до 30 см^3.

Титрование проводят следующим образом: стакан с раствором помещают на титровальный столик и погружают в него электроды с мешалкой. Переключатель рода работ включают в положение «Подготовка», одновременно включают мешалку. Ручкой сброса показаний счетчика устанавливают секундомер на нуль. После того как стрелка микроамперметра установится на делениях 5—7 мкА, ручку переключателя рода работ включают в положение «Титрование». Одновременно включают секундомер. После того как прекратится титрование (индикатором является загорание сигнальной лампы «Конец»), записывают показания счетчика. Далее показания счетчика сбрасывают, электроды и мешалку промывают водой.

Перед измерением содержания хлорид-иона в растворе пробы проводят градуировку прибора и построение градуировочного графика.

5.3.2 Для построения градуировочного графика в семь полиэтиленовых стаканов помещают навески массой 0,3 г губчатого титана с установленным содержанием хлора менее 0,04 %, растворяют во фтористоводородной кислоте, добавляют растворы пероксида водорода и поливинилового спирта, как указано в 5.3.1. В шесть из семи стаканов вводят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 г хлора. Раствор седьмого стакана является раствором контрольного опыта. Объем раствора в стаканах доводят водой до 30 см^3. Титрование проводят, как указано в 5.3.1.

По полученным значениям счетчика и соответствующим им массам хлора, выраженным в процентах, строят градуировочный график. Не меняя наклона графика, переносят градуировочную прямую параллельно оси ординат на значение массовой доли хлора в процентах в образце губчатого титана, примененного для построения градуировочного графика.

5.4 Обработка результатов измерений

Массовую долю хлора находят по градуировочному графику.

5.5 Допустимая погрешность измерений

5.5.1 Расхождение между результатами двух измерений и результатами анализа (при доверительной вероятности $P = 0,95$) не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3

В процентах

Массовая доля хлора	Допускаемое расхождение между результатами параллельных измерений	Допускаемое расхождение между результатами анализа	Предел погрешности измерений Δ
От 0,010 до 0,030 включ.	0,008	0,010	0,008
Св. 0,030 » 0,060 »	0,010	0,025	0,020
» 0,060 » 0,080 »	0,012	0,030	0,024
» 0,080 » 0,100 »	0,016	0,040	0,032
» 0,100 » 0,120 »	0,018	0,045	0,036
» 0,12 » 0,30 »	0,02	0,05	0,04
» 0,30 » 0,40 »	0,03	0,06	0,05

5.5.2 Контроль точности результатов анализа проводят по стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

Допускается проводить контроль точности результатов анализа по методу добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

Добавками является стандартный раствор А.

6 Меркуриметрический метод

6.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, разбавленная 1:5.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 концентрированная (ρ = 1,49 г/см^3) и разбавленная 1:4 и 1:10.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Натрия нитропруссид по действующему нормативному документу, раствор массовой концентрации 100 г/дм^3.

Ртути нитрат (ртуть азотнокислая) по ГОСТ 4520, раствор молярной концентрации 0,05 моль/дм^3.

Натрия хлорид (натрий хлористый) по ГОСТ 4233.

Государственные стандартные образцы по ГОСТ 8.315.

Раствор хлорида натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 готовят из стандарт-титра по действующему нормативному документу.

Стандартные растворы хлорида натрия.

Раствор А: 1,649 г хлорида натрия, высушенного при температуре (383 ± 10) К, растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 10 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,0001 г хлора.

6.2 Порядок подготовки к проведению измерений

6.2.1 Приготовление раствора нитрата ртути: 17,0 г нитрата ртути растворяют в 150 см^3 воды с добавлением 20 см^3 азотной кислоты (ρ = 1,49 г/см^3). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

6.2.2 Определение коэффициента поправки молярной концентрации раствора нитрата ртути: в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают 25 см^3 хлорида натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3, добавляют 6 см^3 раствора азотной кислоты (1 : 4), 2 см^3 раствора нитропруссида натрия и титруют раствором нитрата ртути до появления не исчезающей при перемешивании мути.

Коэффициент поправки молярной концентрации раствора нитрата ртути вычисляют по формуле

$$K = \frac{25}{V}, \qquad (3)$$

где 25 — объем раствора хлорида натрия, взятого для титрования, см^3;

V — объем раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование, см^3.

Результаты вычисляют с точностью до четвертого десятичного знака. За результат принимают среднее значение трех параллельных определений. Коэффициент поправки молярной концентрации должен быть в пределах 0,9500—1,0500. Коэффициент поправки молярной концентрации проверяют один раз в месяц.

6.3 Порядок проведения измерений

Навеску массой 2 г помещают в полиэтиленовый стакан вместимостью 100—200 $см^3$ и смачивают 2 $см^3$ воды. Стакан ставят в кристаллизатор с холодной дистиллированной водой температурой не выше (288 ± 2) К и постепенно небольшими порциями приливают 40 $см^3$ раствора фтористоводородной кислоты (1 : 5), накрывают стакан крышкой. Пробу растворяют при постоянном перемешивании. После полного растворения навески приливают 4—5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты до обесцвечивания раствора, при этом стакан накрывают до прекращения реакции, раствор охлаждают до комнатной температуры.

Раствор переводят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, куда предварительно вводят 2 г борной кислоты и 50 $см^3$ воды, раствор перемешивают до полного растворения, приливают 10 $см^3$ раствора азотной кислоты (1 : 10), добавляют 1—2 $см^3$ раствора нитропруссида натрия и титруют из микробюретки раствором нитрата ртути до появления не исчезающей при тщательном перемешивании мути.

Одновременно проводят контрольный опыт через все стадии анализа.

6.4 Обработка результатов измерений

Массовую долю хлора X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V_1 - V_0)\,K\,0{,}00355}{m} \cdot 100, \qquad (4)$$

где V_1 — объем раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование, $см^3$;

V_0 — объем раствора нитрата ртути, израсходованного на титрование контрольного опыта, $см^3$;

K — коэффициент поправки молярной концентрации раствора нитрата ртути;

0,00355 — массовая концентрация нитрата ртути, $г/см^3$ хлора;

m — масса навески, г.

6.5 Допустимая погрешность измерений

6.5.1 Расхождение между результатами двух измерений и результатами анализа (при доверительной вероятности $P = 0{,}95$) не должно превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля хлора	Допускаемое расхождение между результатами параллельных измерений	Допускаемое расхождение между результатами анализа	Предел погрешности измерений Δ
От 0,050 до 0,150 включ.	0,013	0,020	0,016
Св. 0,150 » 0,300 »	0,028	0,040	0,030

6.5.2 Контроль точности результатов анализа проводят по стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

Допускается проводить контроль точности результатов анализа по методу добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

Добавками является стандартный раствор А.

7 Требования к квалификации

К выполнению анализа допускается химик-аналитик квалификации не ниже 4-го разряда.

УДК 669.295 : 546.13.06 : 006.354 МКС 77.120 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: титан губчатый, определение хлора, турбидиметрический метод, кулонометрический метод, меркуриметрический метод

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 18.02.2000. Подписано в печать 23.03.2000. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,97.
Тираж 207 экз. С/Д 5320. Зак. 399.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru