МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15'295—198:546.231.06:006.354 Группа В19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

Методы определения циркония

ГОСТ 14250.11—80*

Взамен ГОСТ 14250.11—71

Ferrotitanium.
Methods for determination of zirconium

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17 марта 1980 г. № 1172 дата введения установлена

с 01.07.80

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

Настоящий стандарта устанавливает методы определения циркония в ферротитане:
фотометрический — при массовой доле циркония от 0,01 до 2,5 %;
атомно-абсорбционный — при массовой доле циркония от 0,2 до 2,5 %.
Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4526—84.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—86.

1а. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1а.1. Сущность метода

Метод основан на способности циркония образовывать в 0,15—0,2 М растворе серной кислоты с ксиленоловым оранжевым комплексное соединение пурпурно-красного цвета. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 540 нм или фотоэлектроколориметре с светофильтром в области светопропускания от 500 до 560 нм.

Влияние железа устраняется восстановлением его аскорбиновой кислотой.

Разд. 1а. **(Введен дополнительно, Изм. № 1).**

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.
Муфельная печь с температурой нагревания (1000±25) °С.
Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.
Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:4, 1:3, 1:1.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

*Переиздание (декабрь 1998 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., ноябре 1990 г. (ИУС 7—85, 1—91)

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Динатриевая соль этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, 0,05 М раствор.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, сухая соль и раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Ксиленоловый оранжевый, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм^3.

Железо металлическое восстановленное.

Титан электролитический.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Хлорокись циркония, стандартные растворы А и Б.

Раствор А: 3,534 г хлорокиси циркония помещают в стакан вместимостью 300 см^3, приливают 100 см^3 соляной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, приливают 400 см^3 соляной кислоты, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора А: 50 см^3 раствора помещают в стакан вместимостью 300 см^3, добавляют 3 г хлористого аммония, аммиак до выпадения осадка гидроокиси и приливают аммиак с избытком 5 см^3.

Полученный раствор нагревают до кипения, осадку дают скоагулироваться, отфильтровывают на фильтр средней плотности и промывают 6—8 раз горячим раствором аммония с массовой концентрацией 10 г/дм^3. Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый тигель, осторожно озоляют, прокаливают в муфельной печи при температуре (1000±25) °С до постоянной массы, охлаждают и взвешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора (T) вычисляют по формуле

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

где m — масса платинового тигля с осадком двуокиси циркония, г;

m_1 — масса платинового тигля без двуокиси циркония, г;

m_2 — масса платинового тигля с осадком контрольного опыта, г;

m_3 — масса платинового тигля без осадка контрольного опыта, г;

0,7403 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий;

V — объем стандартного раствора А, взятый для установления титра, см^3.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают раствор соляной кислотой (1:1) до метки.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Массу навески ферротитана и аликвотную часть раствора в зависимости от массовой доли циркония определяют по табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Масса навески, г	Вместимость мерной колбы, см^3	Объем аликвотной части раствора, см^3
От 0,01 до 0,1	0,5	100	10
Св. 0,1 » 0,5	0,25	250	10
» 0,5 » 1,0	0,1	250	10
» 1,0 » 2,5	0,1	250	5

Навеску ферротитана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 25 см³ раствора серной кислоты 1:4 при массовой доле циркония от 0,01 до 0,1 % или 50 см³ раствора серной кислоты 1:3 при массовой доле циркония св. 0,1 до 1,0 % или 50 см³ раствора серной кислоты 1:1 при массовой доле циркония свыше 1,0 % и растворяют при слабом нагревании. Затем прибавляют 5 см³ азотной кислоты, раствор выпаривают до паров серной кислоты и охлаждают. Стенки колбы обмывают водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 40—60 см³ воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на фильтр средней плотности и промывают горячей водой 6—8 раз, фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 600—700 °С. Осадок в тигле смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты 1:1, 2—3 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток в тигле прокаливают при температуре 600—700 °С и сплавляют с 1 г пиросернокислого калия. Плав растворяют в горячей воде и присоединяют к основному раствору. Раствор выпаривают, охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью, указанной в табл. 1, доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу. Первые порции фильтрата отбрасывают.

В две мерные колбы вместимостью по 50 см³ отбирают аликвотные части раствора, выбранные по табл. 1, приливают по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, доводят водой до объема 40 см³, перемешивают. Через 20 мин во вторую колбу прибавляют 2 см³ раствора ди-Na-ЭДТА. Затем в обе колбы прибавляют по 1 см³ раствора ксиленолового оранжевого, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор второй колбы служит раствором сравнения.

Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора пробы, раствора контрольного опыта и растворов для построения градуировочного графика на спектрофотометре при длине волны 540 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 510—560 нм.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят массу циркония по градуировочному графику.

3.2. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью по 250 см³ в зависимости от массовой доли циркония в пробе поочередно отбирают стандартный раствор Б в количествах:

0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 см³, что соответствует 0,0000; 0,00005; 0,00010; 0,00015; 0,00020 и 0,00025 г циркония — при массовой доле циркония от 0,01 до 0,05 %.

0,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 см³, что соответствует 0,0000; 0,00025; 0,00030; 0,00035; 0,00040; 0,00045 и 0,00050 г циркония — при массовой доле циркония свыше 0,05 до 0,1 %;

0,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³, что соответствует 0,0000; 0,00020; 0,00030; 0,00040; 0,00050; 0,00060; 0,00080 и 0,00100 г циркония — при массовой доле циркония свыше 0,1 до 1,0 %;

0,0; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0 и 25,0 см³, что соответствует 0,0000; 0,00100; 0,00125; 0,00150; 0,00175; 0,00200 и 0,00250 г циркония — при массовой доле циркония свыше 1,0 %.

Во все колбы добавляют навески железа и титана массой, соответствующей их содержанию в навеске, приливают по 25 см³ раствора серной кислоты 1:4 при массовой доле циркония от 0,01 до 0,1 % или 50 см³ раствора серной кислоты 1:3 — при массовой доле циркония свыше 0,1 до 1,0 % или 50 см³ раствора серной кислоты 1:1 при массовой доле циркония свыше 1 % и растворяют при нагревании. Далее поступают, как указано в п. 3.1.

Раствор, не содержащий стандартного раствора Б, служит раствором сравнения.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым долям циркония строят градуировочный график.

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

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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, г.

4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли циркония приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемое расхождение, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 0,01 до 0,02 включ.	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
Св. 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
» 0,05 » 0,10 »	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03
» 1,0 » 2,5 »	0,06	0,07	0,06	0,07	0,04

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и азотной кислот, распылении раствора в пламя закись азота-ацетилен и измерении атомной абсорбции циркония при длине волы 360,1 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:20.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72 и раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Калий углекислый по ГОСТ 4221—76 и раствор аммония с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Железо трехлористое по ГОСТ 4147—74.

Железо металлическое.

Раствор железа: 12,5 г металлического железа или 60,5 г трехлористого железа растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты и окисляют 4—6 каплями азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,025 г железа.

Титан металлический.

Раствор титана: 12,5 г титана растворяют при нагревании в 250 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см^3 раствора титана содержит 0,025 г титана.

Алюминий металлический.

Раствор алюминия: 10 г алюминия растворяют при нагревании в 250 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. Перед применением при необходимости фильтруют.

1 см^3 раствора содержит 0,02 г алюминия.

Циркония (IV) хлорокись.

Цирконий металлический.

Стандартный раствор циркония: 0,5000 г циркония помещают в платиновую чашку, приливают 5 см^3 раствора фтористоводородной кислоты и небольшими порциями 5 см^3 азотной кислоты. После полного растворения раствор выпаривают досуха и выпаривание повторяют еще два раза, добавляя по 5 см^3 азотной кислоты. Охлажденный остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,002 г циркония;

или 8,8330 г хлорокиси циркония помещают в стакан вместимостью 400 см³, растворяют при нагревании в 250 см³ раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 100 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора содержит примерно 0,002 г циркония.

Для установления массовой концентрации циркония от раствора в мерной колбе вместимостью 500 см³ отбирают 20 см³, помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 30 см³ воды, 3 г хлористого аммония, аммиак до выпадения осадка гидроокиси циркония и в избыток 5 см³. Раствор с осадком нагревают до кипения и через 1 ч фильтруют осадок на фильтр средней плотности, промывают 7—9 раз горячим раствором хлористого аммония. Фильтр с осадком помещают в прокаленный при температуре 850—950 °С в течение 5—10 мин и взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при температуре 950—1000 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую концентрацию циркония в стандартном растворе (Т), выраженную в г/см³, вычисляют как указано в разделе 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску ферротитана массой 1 г растворяют в зависимости от массовой доли кремния в пробе одним из двух способов.

Способ 1. При массовой доле кремния до 5 % навеску ферротитана помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты и 5 см³ азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения, затем добавляют 20 см³ раствора серной кислоты 1:1.

Способ 2. При массовой доле кремния свыше 5 % навеску ферротитана помещают в платиновую чашку, смачивают водой, приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты и небольшими порциями 5 см³ азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения пробы, затем добавляют 20 см³ раствора серной кислоты 1:1.

Раствор, полученный способом 1 или 2, выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают, стенки стакана или чашки обмывают водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору добавляют 40 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности, промывают фильтр 7—9 раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды помещают в стакан вместимостью 250 см³, выпаривают до объема 20—30 см³, охлаждают и сохраняют (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, затем прокаливают при температуре 700—800 °С в течение 5—10 мин. После охлаждения остаток смачивают 3—5 каплями раствора серной кислоты 1:1, приливают 3—5 см³ раствора фтористоводородной кислоты, затем содержимое тигля выпаривают досуха и прокаливают при температуре 700—800 °С в течение 3—5 мин. После охлаждения к остатку добавляют 2 г углекислого калия и сплавляют в течение 15—20 мин при температуре 900—950 °С. Охлажденный тигель помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают примерно 40 см³ воды и выщелачивают плав при нагревании. Тигель вынимают из стакана, обмывают горячей водой и оставляют стакан с раствором в теплом месте на 5 мин, затем фильтруют раствор через фильтр средней плотности и промывают фильтр 5—7 раз теплым раствором углекислого калия. Фильтрат и промывные воды отбрасывают.

Фильтр с осадком помещают в тот же платиновый тигель, высушивают, озоляют, затем прокаливают при температуре 800—900°С, в течение 5 мин. После охлаждения в тигель добавляют 1 г пиросернокислого калия и сплавляют при температуре 900 °С. Тигель охлаждают, приливают 10 см³ раствора серной кислоты 1:20 и выщелачивают плав при нагревании. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

После охлаждения объединенный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

5.3.2. Для построения градуировочного графика в семь стаканов вместимостью по 250 см³ наливают по 4 см³ раствора железа и по 4 см³ раствора титана, на каждые 10 % их содержания в навеске по 0,5 см³ раствора алюминия на каждый процент его содержания в навеске пробы, приливают 5 см³ азотной кислоты, по 20 см³ раствора серной кислоты 1:1, затем в шесть стаканов добавляют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 12,5 см³ стандартного раствора циркония, что соответствует 0,002; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020 и 0,025 г циркония.

Все растворы выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают, обмывают стенки стаканов небольшим количеством воды и выпаривание повторяют. После охлаждения к раствору добавляют по 40 $см^3$ воды, по 1 г пиросернокислого калия, нагревают до растворения солей, охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

5.3.3. Атомную абсорбцию циркония измеряют в анализируемом растворе, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 360,1 нм в пламени закись азота-ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор циркония, из значений атомных абсорбций растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им массовым долям циркония.

После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции анализируемого раствора находят концентрацию циркония в растворе пробы по градуировочному графику.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю циркония (Zr) в процентах вычисляют по формуле

$$Zr = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация циркония в растворе или в аликвотной части, найденная по градуировочному графику, г/$см^3$;

V — объем анализируемого раствора, $см^3$;

m — масса навески пробы или ее части, соответствующей аликвотной части анализируемого раствора, г.

5.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли циркония приведены в табл. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *С.Н. Гаврищук*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 16.02.99. Подписано в печать 18.03.99. Усл. печ. л. 0,93
Уч.-изд. л. 0,75. Тираж 144 экз. С2275. Зак. 246.

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

gost.e-ecolog.ru