

**СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ****Методы определения циркония**Titanium alloys.  
Methods for the determination of zirconium**ГОСТ****19863.13—91**

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический (при массовой доле от 0,5 до 20,0%), фотометрический (при массовой доле от 0,02 до 0,5%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,5 до 20,0%) методы определения циркония.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

1.1.1. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

**2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ****2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в серной кислоте, осаждении циркония двузамещенным фосфорнокислым аммонием в присутствии пероксида водорода, прокаливании осадка при температуре  $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$  до пирофосфата циркония и взвешивании прокаленного осадка.

**2.2. Аппаратура, реактивы и растворы**

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры беззольные по ТУ 6-09-1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью  $1,84 \text{ г/см}^3$ , растворы 1:3 и 1:4.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, раствор  $100 \text{ г/дм}^3$ .**Издание официальное**

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

Промывная жидкость: в коническую колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> помещают 100 см<sup>3</sup> раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, приливают 900 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:4 и перемешивают.

### 2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы в соответствии с табл. 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:3 и нагревают до полного растворения навески, поддерживая первоначальный объем водой.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г
От 0,5 до 5,0 включ.	0,5
Св. 5,0 > 10,0 >	0,25
> 10,0 > 20,0 >	0,1

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 150 см<sup>3</sup> воды, 20 см<sup>3</sup> пероксида водорода, при перемешивании небольшими порциями 20 см<sup>3</sup> раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, затем нагревают до 40—50°C, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и дают отстояться при комнатной температуре не менее 3 ч.

Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («белая лента»), промывают восемь раз промывной жидкостью и три раза раствором азотнокислого аммония (при этом осадок и фильтр должны быть полностью отмыты от желтой окраски).

Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре (1000±10)°C до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют, не давая воспламениться бумаге фильтра, прокалывают в муфельной печи при температуре (1000±10)°C в течение 30 мин, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

### 2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,344}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

где  $m_1$  — масса тигля с осадком, г;

$m_2$  — масса тигля, г;

$m$  — масса навески пробы, г;

0,344 — коэффициент пересчета пирофосфата циркония на цирконий.

2.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допустимое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ	0,05	0,07
Св. 1,00 до 2,50 »	0,07	0,10
» 2,5 » 5,0 »	0,1	0,2
» 5,0 » 10,0 »	0,2	0,3
» 10,0 » 20,0 »	0,3	0,4

### 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в серной кислоте, образовании оранжево-красного комплексного соединения циркония с ксиленоловым оранжевым и измерении оптической плотности раствора при длине волны 536 нм.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором.

Спектрофотометр или фотозлектроколориметр.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см<sup>3</sup>, растворы 1 : 4 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммоний азогнокислый по ГОСТ 3761, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Соль динатриевая этилендиамина — N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 моль/дм<sup>3</sup>: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 200 см<sup>3</sup> воды и растворяют при перемешивании.

Раствор фильтруют через складчатый фильтр из фильтровальной бумаги в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм<sup>3</sup>, свежеприготовленный.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Цирконий сернокислый по ТУ 6-09-3986.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 3,9 г сернокислого циркония помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> воды и рас-

творяют навеску, затем осторожно приливают 25 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 г циркония.

Устанавливают массовую концентрацию ( $T$ ) стандартного раствора циркония: аликвотную часть раствора 25 см<sup>3</sup> помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 70—80 см<sup>3</sup> воды, добавляют 1 г хлористого аммония, нагревают до 60—70°C и добавляют по каплям при перемешивании аммиак до осязательного запаха.

Раствор с осадком нагревают до кипения, выдерживают 20 мин в теплом месте при температуре 40—50°C, затем фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»).

Осадок на фильтре промывают пять раз раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре  $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$  до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре  $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора циркония ( $T$ ), г/см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0,7403}{V}, \quad (2)$$

где  $m$  — масса осадка после прокаливания, г;

0,7403 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий;

$V$  — объем стандартного раствора циркония, взятый для определения циркония, см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором серной кислоты до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,00001 г циркония.

### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают пипеткой 15 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 1:4, колбу накрывают часовым стеклом или воронкой и нагревают до растворения пробы, поддерживая первоначальный объем водой. Одновременно в тех же условиях растворяют 0,25 г губчатого титана.

В полученный раствор добавляют по каплям раствор гидрохлорида гидроксиламина до обесцвечивания раствора и 2—3 капли в избыток, приливают 20 см<sup>3</sup> воды и кипятят 1—2 мин. Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Аликвотную часть раствора согласно табл. 3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 0,05 моль/дм<sup>3</sup>

раствор серной кислоты до объема 20 см<sup>3</sup> (табл. 3), 2,5 см<sup>3</sup> раствора гидрохлорида гидроксидламина, 2 см<sup>3</sup> раствора ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля циркония, %	Аликвотная часть раствора, см <sup>3</sup>	Объем 0,05 моль/дм <sup>3</sup> раствора серной кислоты, см <sup>3</sup>
От 0,02 до 0,05 включ.	20	—
Св. 0,05 » 0,10 »	10	10
» 0,10 » 0,25 »	5	15
» 0,25 » 0,50 »	2,5	17,5

3.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 536 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит компенсирующий раствор: соответствующая аликвотная часть испытуемого раствора со всеми реактивами, в которую перед добавлением ксиленолового оранжевого вводят 0,5 см<sup>3</sup> раствора трилона Б.

3.3.4. Массовую долю циркония рассчитывают по градуировочному графику.

#### 3.3.5. Построение градуировочного графика

В шесть конических колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора титана, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г циркония, затем приливают соответственно 10,0; 9,0; 8,0; 7,0; 6,0; 5,0 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты 0,05 моль/дм<sup>3</sup> и продолжают анализ по пп. 3.3.2 и 3.3.3.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен цирконий.

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

#### 3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (3)$$

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

$m_2$  — масса пробы в соответствующей аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,020 до 0,050 включ.	0,006	0,010
Св. 0,05 » 0,10 »	0,01	0,02
» 0,10 » 0,30 »	0,02	0,03
» 0,30 » 0,50 »	0,03	0,05

#### 4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ

##### 4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и бромфтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции циркония при длине волны 360,1 нм в пламени ацетилен — закись азота.

##### 4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для циркония.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, раствор 2:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см<sup>3</sup>.

Кислота борная по ГОСТ 9656 и насыщенный раствор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромфтористоводородная: к 280 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>.

Цирконий металлический особой чистоты по ТУ 95-259.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 1 г металлического циркония помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют четыре капли воды для смачивания навески и осторожно, небольшими порциями приливают 10 см<sup>3</sup> смеси, состоящей из одной части фтористоводородной и одной части азотной кислоты. Растворение ведут на холоде. После растворения навески добавляют 50 см<sup>3</sup> насыщенного раствора борной кислоты и оставляют стоять на 10 мин. Раствор перемешивают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки, перемешивают и переводят в тот стакан, в котором проводили растворение.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,01 г циркония.

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,001 г циркония.

#### 4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой в соответствии с табл. 5 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, 5 см<sup>3</sup> бромфтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании.

Таблица 5

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г
От 0,5 до 5,0	0,5
Св. 5,0 до 20,0	0,25

После растворения пробы раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Добавляют 10 см<sup>3</sup> бромфтористоводородной кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 4.3.1.

#### 4.3.3. Построение градуировочного графика

4.3.3.1. При массовой доле циркония от 0,5 до 2,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 г циркония, и далее выполняют операции согласно п. 4.3.1.

4.3.3.2. При массовой доле циркония свыше 2,0 до 5,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см<sup>3</sup> стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,015; 0,02; 0,025 г циркония, и далее выполняют операции согласно п. 4.3.1.

4.3.3.3. При массовой доле циркония свыше 5,0 до 12,0%

В шесть конических колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,25 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в пять из них отмеряют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,015;

0,02; 0,025; 0,03 г циркония, и далее выполняют операции по п. 4.3.1.

4.3.3.4. При массовой доле циркония свыше 12,0 до 20,0%

В шесть конических колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают по 0,25 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего циркония, и проводят растворение, как указано в п. 4.3.1, затем в пять из них отмеряют 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора А, что соответствует 0,03; 0,035; 0,04; 0,045; 0,05 г циркония, и далее выполняют операции по п. 4.3.1.

4.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен—закись азота (восстановительное) и измеряют атомную абсорбцию циркония при длине волны 360,1 нм.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массовым концентрациям циркония строят градуировочный график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация циркония, г/см<sup>3</sup>».

Массовую концентрацию циркония в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

#### 4.5. Обработка результатов

4.5.1. Массовую долю циркония ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (4)$$

где  $C_1$  — массовая концентрация циркония в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;

$C_2$  — массовая концентрация циркония в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем раствора пробы, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески пробы, г.

4.5.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 6.

Таблица 6

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допустимое отклонение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,10
Св. 1,00 » 2,50 »	0,10	0,15
» 2,50 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,0 » 10,0 »	0,2	0,3
» 10,0 » 20,0 »	0,3	0,4



# ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством авиационной промышленности СССР

### РАЗРАБОТЧИКИ

В. Г. Давыдов, д-р техн. наук; В. А. Мошкин, канд. техн. наук;  
Г. И. Фридман, канд. техн. наук; Л. А. Тенякова; М. Н. Горлова, канд. хим. наук; Л. В. Антоненко; О. Л. Скорская, канд. хим. наук

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 5.05.91 № 626

## 3. ВЗАМЕН ГОСТ 19863.13—80

## 4. Периодичность проверки — 5 лет

## 5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, из которого дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3418—77	4.2
ГОСТ 3759—75	4.2
ГОСТ 3760—79	3.2
ГОСТ 3772—74	2.2
ГОСТ 3773—72	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	4.2
ГОСТ 5456—79	3.2
ГОСТ 5437—75	4.2
ГОСТ 9656—75	4.2
ГОСТ 10484—78	4.2
ГОСТ 10652—73	3.2
ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 17746—79	3.2
ГОСТ 22867—77	2.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ТУ 6-09-1678—86	2.2; 3.2
ТУ 6-09-3986—76	3.2
ТУ 95-259—88	4.2