Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ

Методы определения хрома

ГОСТ 23859.3—79

Bronze fire-resistance.
Methods for the determination of chromium

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 октября 1979 г. № 3937 срок введения установлен

с 01.01.81

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

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический и фотометрический методы определения хрома (при массовой доле его от 0,15 до 1,3 %) в жаропрочных медных сплавах.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по ГОСТ 23859.1—79, разд. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Титриметрический метод определения хрома

Метод основан на окислении хрома (III) до хрома (IV) надсернокислым аммонием в сернокислой среде в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора, восстановлении хрома (VI) избыточным количеством соли Мора и определении избытка железа (II) потенциометрическим титрованием раствором двухромовокислого калия или раствором марганцовокислого калия с визуальным установлением конца титрования.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Потенциометр ЛПМ-60 М или другой равноценный прибор.

Электрод платиновый ЭТПЛ-01м.

Электрод сравнения ртутносульфатный, хлорсеребряный, насыщенный каломельный или вольфрамовый.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 1:9 и 1 М раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 0,6 г/дм^3.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839—77.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 250 г/дм^3.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, 0,05 М и 0,01 М растворы, готовят следующим образом: 19,6 или 39,2 г соли Мора растворяют в небольшом объеме серной кислоты, разбавленной 1:9, и переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 для получения соответственно 0,05 М и 0,01 М раствора и доливают до метки той же кислотой.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75, 0,017 и 0,034 М растворы; готовят из фиксанала или следующим образом: 2,4518 г или 4,9037 г двухромовокислого калия растворяют в воде, раствор

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

Издание с Изменениями № 1,2,утвержденными в июне 1985 г.,марте 1990 г. (ИУС 9—85,7—90).

переводят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ и доливают до метки водой, 1 $см^3$ 0,034 М раствора соответствует 0,001734 г хрома, а 1 $см^3$ 0,017 М раствора соответствует 0,000867 г хрома.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20478—75, 0,01 М и 0,02 М растворы готовят из фиксанала или следующим образом: 1,6 или 3,2 г марганцовокислого калия растворяют в стакане вместимостью 500 $см^3$ в 250 $см^3$ прокипяченной и охлажденной воды, дают отстояться и сливают декантацией в колбу вместимостью 1 $дм^3$. В стакан снова приливают 250 $см^3$ воды, хорошо перемешивают, отстаивают и вновь декатируют раствор в ту же колбу. Раствор в колбе разбавляют до метки водой, перемешивают, переливают в склянку из темного стекла и оставляют стоять на 7—10 сут. в темном месте.

Установка массовой концентрации раствора марганцовокислого калия. 0,2 г щавелевокислого натрия, высушенного при 100—105 °С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, добавляют 100 $см^3$ горячей (80—90°С) воды, прибавляют 10 $см^3$ 1 М раствора серной кислоты и титруют раствором марганцовокислого калия при постоянном перемешивании до появления слаборозового окрашивания. Титрование вначале проводят медленно, не прибавляя последующей капли до тех пор, пока предыдущая полностью не обесцветилась.

Коэффициент поправки (K) раствора перманганата калия вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0{,}0067002},$$

где V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, $см^3$;

m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

0,0067002 — масса щавелевокислого натрия, соответствующая 1 $см^3$ точно 0,02 М раствора марганцовокислого калия, г.

Массовую концентрацию (T) раствора марганцовокислого калия вычисляют по формуле

$$T = 0{,}001734 \cdot K,$$

где K — коэффициент поправки;

0,001734 — массовая концентрация точно 0,02 М раствора марганцовокислого калия по хрому.

Разд. 2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. При массовой доле хрома от 0,15 до 1,3 %.

Навески бронзы массой 2 г помещают в платиновую чашку, добавляют 2—3 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 20 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения стенки ополаскивают водой, прибавляют 30 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 30—50 $см^3$ воды и растворяют при нагревании. Раствор помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, разбавляют водой до 150 $см^3$ и выделяют медь электролизом при силе тока 1,5—2 А до обесцвечивания раствора. Электролит переводят в коническую колбу вместимостью 500 $см^3$, ополаскивают стакан водой, раствор разбавляют водой до 300 $см^3$ и промывают 10 $см^3$ раствора азотнокислого аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсернокислого аммония, что определяется по прекращению выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки 0,05 М раствор соли Мора при массовой доле хрома до 0,5 % или 0,1 М при массовой доле хрома свыше 0,5 % до перехода желтой окраски в зеленую и еще 10 $см^3$ в избыток. Избыток соли Мора титруют 0,1 или 0,02 М раствором марганцовокислого калия до появления бледно-фиолетового окрашивания.

При потенциометрическом титровании окисление хрома и все дальнейшие операции проводят в стакане. Избыток соли Мора титруют потенциометрически 0,017 или 0,034 М раствором двухромовокислого калия.

При обоих вариантах индикации к оттитрованному раствору прибавляют объем раствора соли Мора, равный объему, добавленному при титровании пробы, и вновь титруют раствором марганцовокислого калия или двухромового калия, как указано выше.

3.2. При массовой доле хрома от 0,4 до 1,3 %.

Навеску бронзы массой 2 г помещают в платиновую чашку, добавляют 2—3 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 20 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании.

После растворения стенки чашки ополаскивают водой, прибавляют 30 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления белого дыма серной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки чашки 3—5 см^3 воды и снова повторяют упаривание до появления белого дыма серной кислоты.

Остаток охлаждают, добавляют 30—50 см^3 воды и растворяют при нагревании.

Раствор переводят в коническую колбу вместимостью 500 см^3, ополаскивают чашку водой, раствор разбавляют водой до 300 см^3, приливают 10 см^3 раствора азотнокислого серебра и 10 см^3 раствора надсернокислого аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсернокислого аммония, что определяется по прекращению выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки 0,1 М раствор соли Мора до перехода зеленовато-желтой окраски в светло-синюю и еще 10 см^3 в избыток.

Избыток соли Мора титруют 0,02 М раствором марганцовокислого калия до появления фиолетового окрашивания.

При потенциометрическом титровании окисление хрома и все дальнейшие операции проводят в стакане. Избыток соли Мора титруют потенциометрически 0,034 М раствором двухромовокислого калия.

При обоих вариантах индукции к оттитрованному раствору прибавляют объем раствора соли Мора, равный объему, добавленному при титровании пробы, и вновь титруют раствором марганцовокислого калия или двухромового калия, как указано выше.

Разд. 3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора двухромовокислого или марганцовокислого калия, израсходованный на титрование 10 см^3 соли Мора, см^3;

V_1 — объем раствора двухромовокислого или марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, см^3;

T — массовая концентрация раствора двухромовокислого или марганцовокислого калия по хрому, г;

m — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}005 + 0{,}05X,$$

где X — массовая доля хрома, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}007 + 0{,}07X,$$

где X — массовая доля хрома, %.

4.4. Контроль точности результатов анализа проводится по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87.

4.5. Метод применяется при разногласиях в оценке качества жаропрочных бронз.

4.3—4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

Фотометрический метод определения хрома

Метод основан на образовании хрома (VI) с дифенилкарбазидом окрашенного в фиолетовый цвет комплекса и измерении оптической плотности полученного раствора.

5. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 1497—84.

Смесь кислот: к 50 см^3 воды добавляют 40 см^3 серной кислоты и 40 см^3 ортофосфорной кислоты.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 4 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 80 г/дм^3.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220—75.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Дифенилкарбазид, раствор 1,5 г/дм^3: 0,15 г реагента помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 этилового спирта, оставляют на 5—10 мин, нагревают до растворения, доливают до метки водой и перемешивают.

Стандартные растворы хрома

Раствор А: 0,283 г двухромовокислого калия, предварительно высушенного при 140—150 °С, растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, до метки доливают водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,0002 г хрома.

Раствор Б: 10 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 хрома.

Разд. 5. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Навеску бронзы массой 0,25 г помещают в платиновую чашку, добавляют 10 см^3 азотной кислоты, 1—2 см^3 фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения раствор охлаждают, добавляют 5 см^3 серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают, растворяют соли в 30—40 см^3 горячей воды при нагревании. Раствор переносят в стакан вместимостью 250—300 см^3, добавляют 10 см^3 прокипяченной азотной кислоты (1:1), доливают водой до 150 см^3 и проводят электролиз, как указано в ГОСТ 23859.1—79.

При массовой доле хрома в бронзе до 0,4 % электролит выпаривают до объема 70—80 см^3, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и до метки доливают водой. При массовой доле хрома свыше 0,4 % электролит переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и до метки доливают водой. В зависимости от массовой доли хрома отбирают аликвотную часть раствора (см. таблицу) и помещают в стакан вместимостью 100 см^3.

Массовая доля хрома,%	Объем раствора пробы,см^3	Объем аликвотной части раствора,см^3	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора,г
От 0,15 до 0,2 включ.	100	20	0,05
Св. 0,2 » 0,4 »	100	10	0,025
» 0,4 » 0,8 »	250	10	0,01
» 0,8 » 1,3 »	250	5	0,005

Раствор выпаривают до выделения белого дыма серной кислоты, охлаждают, соли растворяют в 5 см^3 воды. Затем добавляют 20 см^3 смеси кислот, 1 см^3 раствора азотнокислого серебра, 5 см^3 раствора надсернокислого аммония, раствор нагревают и кипятят 3—5 мин до полного разложения надсернокислого аммония.

Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют воды до объема 60 см^3, 15 см^3 раствора дифенилкарбазида, доливают водой до метки и перемешивают.

Сразу измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с желто-зеленым светофильтром или на спектрофотометре при 546 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см^3. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

6.2. Построение градуировочного графика

В пять из шести стаканов вместимостью по 100 см^3 помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора Б хрома. Во все стаканы добавляют по 1 см^3 серной кислоты (1:4) и дважды выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Соли растворяют в 5 см^3 воды, добавляют по 20 см^3 смеси кислот и далее поступают, как указано в п. 5.3.1.

В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий хрома.

Разд. 6. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Массовую долю хрома (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — массовая доля хрома, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, г.

7.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}01 + 0{,}06X,$$

где X — массовая доля хрома в сплаве, %.

7.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}01 + 0{,}08X,$$

где X — массовая доля хрома в сплаве, %.

7.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз в соответствии с ГОСТ 25086—87.

Разд. 7. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**