

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения циркония

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» (ОАО ВИЛС), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 297 «Материалы и полуфабрикаты из легких сплавов»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 16—99 от 8 октября 1999 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 18 февраля 2000 г. № 41-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 11739.23—99 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 11739.23—82

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Август 2002 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2000

© ИПК Издательство стандартов, 2002

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	1
4 Фотометрический метод определения циркония с арсеназо III	1
5 Фотометрический метод определения циркония с ксиленоловым оранжевым	4
6 Титриметрический метод определения циркония	6

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения циркония

Aluminium casting and wrought alloys.
Methods for determination of zirconium

Дата введения 2000—09—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (при массовой доле циркония от 0,002 % до 0,25 % и от 0,02 % до 0,5 %) и титриметрический (при массовой доле циркония от 0,5 % до 3,0 %) методы определения циркония в алюминиевых литейных и деформируемых сплавах.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3759—75 Алюминий хлористый 6-водный. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин -N, N, N', N'- тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б).
ГОСТ 22867—77 Аммоний азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

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

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

4 Фотометрический метод определения циркония с арсеназо III**4.1 Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, образовании в растворе соляной кислоты 6 моль/дм³ окрашенного в синий цвет комплекса циркония с арсеназо III и измерении оптической плотности раствора при длине волны 665—670 нм.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная с терморегулятором.

Спектрофотометр.

pH-метр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1:1 и 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 200 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Алюминий хлористый 6-водный по ГОСТ 3759.

Раствор алюминия 25 г/дм³: 45 г хлористого алюминия растворяют в 150 см³ раствора соляной кислоты 1:1, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:1 до метки и перемешивают.

Арсенazo III, раствор 2,5 г/дм³: 0,25 г реагента растворяют при слабом нагревании в 90 см³ воды, содержащей 0,3 г углекислого натрия, устанавливают рН (4,0 ± 0,1), используя рН-метр и раствор соляной кислоты 1:3, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор пригоден для применения в течение 6 мес.

Качество каждой новой партии арсенazo III проверяют, для этого устанавливают оптимальную длину волны комплекса циркония с арсенazo III, снимая участок спектра светопоглощения от 630 до 700 нм через каждые 5 нм, для точки градуировочного графика, соответствующей содержанию циркония 0,00002 г (см. 4.3.4). При удовлетворительном качестве реагента максимальное поглощение комплекса находится при длине волны 665—670 нм и должно составлять не менее половины единицы оптической плотности.

Циркония хлорокись 8-водная.

Стандартные растворы циркония.

Раствор А: 1,767 г 8-водной хлорокиси циркония помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 150 см³ раствора соляной кислоты 1:3, кипятят 5 мин, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:3 до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г циркония.

Устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора циркония T , г/см³: аликвотную часть раствора 23 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 70—80 см³ воды, добавляют 1 г хлористого аммония, нагревают до 60—70 °С и добавляют по каплям, при перемешивании, аммиак до появления осязательного запаха.

Раствор с осадком нагревают до кипения, выдерживают 20 мин в теплом месте при температуре 40—50 °С, затем фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента»). Осадок на фильтре промывают пять раз раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают в доведенный до постоянной массы при температуре (1000 ± 10) °С платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют и прокалывают в муфельной печи при температуре (1000 ± 10) °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора циркония T , г/см³, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0,7403}{V}, \quad (1)$$

где m — масса осадка после прокалывания, г;

0,7403 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий;

V — объем стандартного раствора циркония, взятый для установления массовой концентрации, см³.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А массовой концентрации T , вычисленной по формуле (1), переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:3 до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г циркония.

Раствор В: 4 см³ стандартного раствора Б переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:1 до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,000004 г циркония.

Раствор В готовят перед применением.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы массой в соответствии с таблицей 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют пробу сначала

при комнатной температуре, затем при умеренном нагревании. Раствор осторожно выпаривают до появления влажных солей, охлаждают, приливают 100 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют соли при умеренном нагревании.

Таблица 1

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см ³	Объем раствора алюминия, см ³	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,002 до 0,02 включ.	0,5	20	—	0,05
Св. 0,02 » 0,05 »	0,2	20	1,2	0,02
» 0,05 » 0,10 »	0,2	10	1,6	0,01
» 0,10 » 0,25 »	0,2	5	1,8	0,005

4.3.1.1 При массовой доле кремния менее 4 % раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:1 до метки и перемешивают. Если раствор не прозрачный, его фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в сухую колбу.

4.3.1.2 При массовой доле кремния свыше 4 % раствор с осадком фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 см³ через фильтр средней плотности («белая лента»), промывают фильтр 2—3 раза раствором соляной кислоты 1:1 порциями по 10 см³, собирая фильтрат в ту же колбу (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, не допуская воспламенения, и прокалывают при температуре 500—600 °С в течение 2—3 мин. После охлаждения в тигель добавляют пять капель серной кислоты, 5 см³ фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту (приблизительно 1 см³) до получения прозрачного раствора. Раствор выпаривают досуха, охлаждают, приливают к сухому остатку в тигле 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют его при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, при необходимости фильтруют через маленький плотный фильтр («синяя лента») и присоединяют к основному раствору в мерной колбе вместимостью 200 см³, доливают раствором соляной кислоты 1:1 до метки и перемешивают.

4.3.2 Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 1 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают из пипетки раствор соляной кислоты 1:1 до объема 20 см³, раствор алюминия в соответствии с таблицей 1, 1 см³ раствора арсената III, доливают раствором соляной кислоты 1:1 до метки и перемешивают.

4.3.3 Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин при длине волны 665 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, закрытой крышкой; допускается использование кюветы с толщиной слоя 20 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта по 4.3.4.

Массу циркония определяют по градуировочному графику.

4.3.4 Построение градуировочного графика

В десять мерных колб вместимостью 50 см³ каждая приливают по 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1, по 2 см³ раствора алюминия, в девять из них отмеряют 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000001; 0,000002; 0,000004; 0,000006; 0,000008; 0,00001; 0,000012; 0,000016; 0,00002 г циркония и далее продолжают по 4.3.2 и 4.3.3.

Раствор, не содержащий циркония, служит раствором контрольного опыта при построении градуировочного графика.

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

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю циркония X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

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

m_1 — масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

4.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

В процентах

Массовая доля циркония	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,002 до 0,005 включ.	0,001	0,001
Св. 0,005 * 0,010 *	0,002	0,003
* 0,010 * 0,025 *	0,003	0,005
* 0,025 * 0,050 *	0,005	0,007
* 0,050 * 0,100 *	0,007	0,010
* 0,10 * 0,25 *	0,01	0,03

5 Фотометрический метод определения циркония с ксиленоловым оранжевым

5.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте, образовании в растворе соляной кислоты 1 моль/дм³ окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса циркония с ксиленоловым оранжевым и измерении оптической плотности раствора при длине волны 536 нм.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1:1, 1:3, 1:99 и 2,5 моль/дм³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 200 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Алюминий хлористый 6-водный по ГОСТ 3759.

Раствор алюминия 25 г/дм³: 45 г хлористого алюминия растворяют в 150 см³ воды, приливают 15 см³ раствора соляной кислоты 1:1, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 2 г/дм³ свежеприготовленный.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 20-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 моль/дм³.

Циркония хлорокись 8-водная.

Стандартные растворы А и Б по 4.2.

Стандартный раствор В: 5 см³ стандартного раствора Б переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 2,5 моль/дм³ до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,000005 г циркония.

Раствор В готовят перед применением.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску пробы в соответствии с таблицей 3 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают небольшими порциями 30 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют пробу сначала при комнатной температуре, затем при умеренном нагревании. Раствор осторожно выпаривают до появления влажных солей, приливают 70 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют соли при нагревании.

Таблица 3

Массовая доля циркония, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см ³	Объем раствора соляной кислоты 2,5 моль/дм ³ , см ³	Объем раствора алюминия, см ³	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,02 до 0,05 включ.	0,5	20	—	—	0,05
Св. 0,05 * 0,15 *	0,25	20	—	1,0	0,025
* 0,15 * 0,30 *	0,1	20	—	1,5	0,01
* 0,30 * 0,50 *	0,1	10	10	1,8	0,005

5.3.1.1 При массовой доле кремния менее 4 % раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1, доливают водой до метки и перемешивают. Если раствор не прозрачный, его фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в сухую колбу.

5.3.1.2 При массовой доле кремния свыше 4 % раствор с осадком фильтруют в мерную колбу вместимостью 200 см³ через фильтр средней плотности («белая лента»), промывают фильтр 2—3 раза горячим раствором соляной кислоты 1:99 порциями по 10 см³, собирая фильтрат в ту же колбу (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, не допуская воспламенения, и прокалывают при температуре 500—600 °С в течение 2—3 мин. После охлаждения добавляют в тигель пять капель серной кислоты, 5 см³ фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту (приблизительно 1 см³) до получения прозрачного раствора.

Раствор выпаривают досуха, охлаждают, приливают к сухому остатку в тигле 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют его при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, при необходимости фильтруют через маленький плотный фильтр («синяя лента») и присоединяют к основному раствору в мерной колбе вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.2 Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 2 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина, выдерживают 5 мин, в соответствии с таблицей 3 приливают раствор соляной кислоты 2,5 моль/дм³, раствор алюминия, 2 см³ раствора ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки и перемешивают.

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

В качестве раствора сравнения используют компенсирующий раствор — соответствующую аликвотную часть испытываемого раствора со всеми реактивами, в которую перед добавлением ксиленолового оранжевого вводят 0,5 см³ раствора трилона Б.

Массу циркония определяют по градуировочному графику.

5.3.4 Построение градуировочного графика

В девять мерных колб вместимостью 50 см³ каждая приливают из бюретки 20; 19; 18; 17; 16; 15; 14; 13; 12 см³ раствора соляной кислоты 2,5 моль/дм³, по 2 см³ раствора алюминия и, начиная со второй колбы, отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,000015; 0,00002; 0,000025; 0,00003; 0,000035; 0,00004 г циркония, приливают по 2 см³ ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки, перемешивают и далее продолжают по 5.3.3.

Раствор, не содержащий циркония, служит раствором контрольного опыта при построении градуировочного графика.

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

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю циркония X_1 , %, вычисляют по формуле

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

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

m_1 — масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

5.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля циркония	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,020 до 0,050 включ.	0,005	0,007
Св. 0,050 » 0,150 »	0,010	0,020
» 0,15 » 0,30 »	0,02	0,03
» 0,30 » 0,50 »	0,03	0,05

6 Титриметрический метод определения циркония

6.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте и титровании циркония в растворе соляной кислоты 1 моль/дм³ трилоном Б с индикатором ксиленоловым оранжевым.

Мешающее влияние железа III устраняют введением гидрохлорида гидроксилamina.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Печь муфельная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1:1 и 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор 200 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Гидроксилamina гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 2 г/дм³ свежеприготовленный.

Циркония хлорокись 8-водная.

Стандартный раствор циркония по 4.2.

Соль динатриевая этилендиамина -N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,0125 моль/дм³: 4,653 г трилона Б растворяют в 200 см³ воды, фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Для установления массовой концентрации трилона Б по цирконии в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 10 см³ стандартного раствора циркония А, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 100 см³ горячей воды и нагревают до кипения, приливают 25 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina, четыре капли ксиленолового оранжевого и титруют цирконий раствором трилона Б до изменения малиновой окраски раствора в желтую.

Массовую концентрацию трилона Б по цирконии T , г/см³, вычисляют по формуле

$$T = \frac{CV_1}{V_2}, \quad (4)$$

где C — массовая концентрация стандартного раствора циркония, г/см³;

V_1 — объем стандартного раствора циркония, см³;

V_2 — объем раствора трилона Б, см³.

6.3 Проведение анализа

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают небольшими порциями 40 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют пробу сначала при комнатной температуре, затем при умеренном нагревании. К раствору добавляют 8—10 капель азотной кислоты и осторожно выпаривают до появления влажных солей, охлаждают, приливают 25 см³ раствора соляной кислоты 1:1, растворяют соли при нагревании, приливают 100 см³ горячей воды и нагревают до кипения. К горячему раствору приливают 25 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina, четыре капли ксиленолового оранжевого и титруют цирконий раствором трилона Б до изменения малиновой окраски раствора в желтую.

В случае появления бледно-малиновой окраски после достижения точки эквивалентности раствор нагревают до начала кипения и титруют до появления устойчивой желтой окраски.

6.4 Обработка результатов

6.4.1 Массовую долю циркония X_2 , %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{VT}{m} \cdot 100, \quad (5)$$

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

T — установленная массовая концентрация раствора трилона Б по цирконии, г/см³;

m — масса пробы, г.

6.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 5.

Таблица 5

В процентах

Массовая доля циркония	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,50 включ.	0,05	0,07
Св. 1,50 » 3,00 »	0,07	0,10

УДК 669.715.001.4:006.354

МКС 77.120.10

В59

ОКСТУ 1709

Ключевые слова: сплавы алюминиевые, методы определения циркония, реактивы, растворы, анализ

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *Р.А. Ментова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Подписано в печать 03.10.2002. Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 0,95.
Тираж 80 экз. С 7689. Зак. 285.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
<http://www.standards.ru> e-mail: info@standards.ru
Набрано и отпечатано в ИПК Издательство стандартов