

## БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

## Методы определения серы

ГОСТ  
1953.12—79

Tin bronze. Methods for the determination of sulphur

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.01.81

Настоящий стандарт устанавливает йодометрический метод определения серы и методы определения серы с применением автоматических анализаторов (от 0,001 % до 0,1 %) в оловянных бронзах по ГОСТ 5017, ГОСТ 613 и ГОСТ 614.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2239—80.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

## 2а. ЙОДОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ

## 2а.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании пробы в токе кислорода при 1200—1250 °С с поглощением выделяющейся двуокиси серы водой и титровании образовавшейся сернистой кислоты раствором йода в присутствии крахмала.

Разд. 2а. (Введен дополнительно, Изм. № 1).

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Установка для определения содержания серы (см. чертеж).

Установка состоит из следующих элементов: балкона с кислородом 1; редукционного клапана 2; промывной склянки 3 с раствором, содержащим 40 г/дм<sup>3</sup> марганцовокислого калия и 400 г/дм<sup>3</sup> гидроокиси калия; промывной склянки 4 с раствором серной кислоты, разбавленной 5:100, колонки для осушения кислорода 5, содержащей в нижней части безводный хлористый кальций, затем слой стеклянной или обыкновенной ваты и в верхней части сухую гидроокись калия; трехходового крана 6, дающего возможность направлять кислород, прошедший очистку, в печь или выпускать его в атмосферу и дополнительно регулировать скорость пропускания кислорода; фарфоровой трубки 7, внутренним диаметром 20 см, концы которой, выходящие из печи, должны быть длиной не менее 100 мм, прокаленной перед применением в атмосфере кислорода при 1200 °С; горизонтальной электрической

трубчатой печи 8 с силитовыми стержнями, снабженной терморегулятором с термопарой и гальванометром, допускающим нагревание до 1200 °С, 9, пылеуловителя, наполненного стеклянной ватой, 10; двухходового крана 11; двух поглотительных сосудов 12, соединенных стеклянными перемычками; бюретки 13 вместимостью 10 или 25 см<sup>3</sup>.

Фарфоровые неглазурованные лодочки № 2 по ГОСТ 9147. Лодочки должны быть подготовлены для работы прокаливанием при 1200 °С в атмосфере кислорода в течение 10 мин. Полнота выжигания серы и ее соединений из лодочек контролируется створом крахмала. Конец выжигания серы определяется раствором.

Стандартный образец для установления рабочего режима установки. Используют Государственные стандартные образцы сталей: ГСО 716—84п, ГСО 1557—83п, ГСО 1640—83п, ГСО 888—84п, ГСО 1416—82п, или никелевый сплав: ГСО 1862—80, ГСО 1862—85п, ГСО 1498—83п, ГСО 1609—85п.

Мель с массовой долей серы не более 0,001 % в виде стружки толщиной 0,05—0,1 мм.

Калий йодистый по ГОСТ 4232 и раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

### Калия гидроокись.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор 40 г/дм<sup>3</sup>.

Промывной раствор; готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup> вносят 40 г марганцовокислого калия и растворяют его в 500–600 дм<sup>3</sup> воды; к полученному раствору прибавляют 400 г гидроокиси калия и после ее растворения и охлаждения разбавляют раствор водой до метки.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 5:100.

### Ртуть йодистая.

### Кальций хлористый по НД, плавленный безводный

Крахмал по ГОСТ 10163; раствор 10 г/дм<sup>3</sup>; готовят следующим образом: 10 г крахмала смешивают с небольшим количеством воды до образования однородной массы. Крахмальную суспензию вливают при перемешивании в 1 дм<sup>3</sup> горячей воды. Раствор кипятят 2–3 мин и фильтруют через складчатый фильтр в склянку, в которую добавлено 0,03–0,05 г йодистой ртути.

Кислород газообразный по ГОСТ 5583.

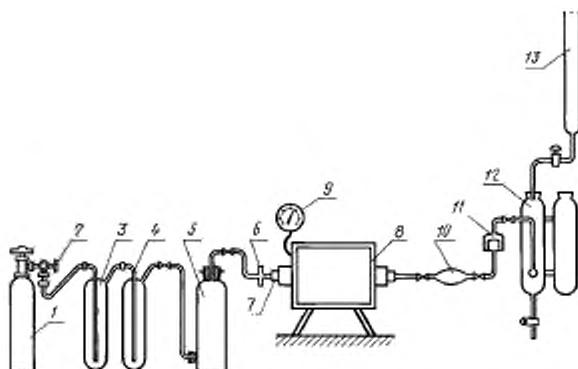
Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствор. Готовят из препарата, дважды перекристаллизованного и высущенного при 170 °С.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> и 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> растворы; 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствор готовят за 2–3 дня до установления титра следующим образом: 6,2 г серноватистокислого натрия растворяют в 100 см<sup>3</sup> свежепрокипяченной и охлажденной воды, прибавляют 0,2 г углекислого натрия, разбавляют водой до 1 дм<sup>3</sup> и хорошо перемешивают; 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> раствор тиосульфата натрия готовят разбавлением 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствора: 10 см<sup>3</sup> 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают прокипяченной и охлажденной водой до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

### Установка титра раствора тиосульфата натрия.

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> вносят 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, 10 см<sup>3</sup> раствора йодистого калия, 25 см<sup>3</sup> 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствора двухромовокислого калия, колбу закрывают пришлифованной пробкой и оставляют в темном месте на 8–10 мин. Затем ополаскивают стенки колбы небольшим количеством воды (общий объем раствора должен быть 70–80 см<sup>3</sup>) и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, пока цвет раствора не станет светло-желтым, затем прибавляют 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.



## С. 3 ГОСТ 1953.12-79

Массовую концентрацию 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия по двухромовокислому калию ( $T_3$ ) в граммах вычисляют по формуле

$$T_3 = \frac{248.8 \cdot 1.225 \cdot 25}{49.03 \cdot v \cdot 1000} = \frac{0,1554}{v},$$

где  $v$  — количество раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см<sup>3</sup>.

Йод кристаллический по ГОСТ 4159, 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> раствор; готовят следующим образом: 1,27 г кристаллического йода и 2,5 г йодистого калия взвешивают в фарфоровой чашке, перемешивают с небольшим количеством воды, тщательно растирают пестиком и растворяют в воде. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

100 см<sup>3</sup> полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

Из фиксанала 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> раствор йода готовят соответствующим разбавлением 0,005 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода.

Установка массовой концентрации раствора йода.

Массовую концентрацию раствора йода устанавливают по стандартному образцу сплава, содержащего серу в количестве, близком к анализируемому образцу.

1 г стандартного образца помещают в фарфоровую лодочку. Вынимают пробку из трубки и при помощи проволочного крючка устанавливают в наиболее нагретую зону трубки. Далее поступают, как указано в разд. 4.

Титр раствора йода ( $T_1$ ), выраженный в граммах серы на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{m \cdot X}{V \cdot 100},$$

где  $m$  — масса навески стандартного образца, г;

$X$  — массовая доля серы в стандартном образце, %;

$V$  — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

При отсутствии стандартного образца титр раствора йода устанавливают по раствору тиосульфата натрия, массовую концентрацию которого устанавливают по раствору двухромовокислого калия.

Установка титра раствора йода.

В колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> наливают 18—20 см<sup>3</sup> воды, приливают из бюретки 20 см<sup>3</sup> раствора йода, разбавляют водой до 70—80 см<sup>3</sup> перемешивают и титруют 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока цвет раствора не станет светло-желтым, затем приливают 2 см<sup>3</sup> раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Массовую концентрацию 0,0005 моль/дм<sup>3</sup> раствора йода по тиосульфату натрия ( $T_2$ ) в граммах на 1 см<sup>3</sup> раствора вычисляют по формуле

$$T_2 = 0,00102 \cdot T_1 \cdot v_1,$$

где  $T_1$  — титр 0,0125 моль/дм<sup>3</sup> раствора тиосульфата натрия;

$v_1$  — количество раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см<sup>3</sup>.

Титр раствора йода по сере ( $T_s$ ) в граммах на 1 см<sup>3</sup> раствора вычисляют по формуле

$$T_s = 0,216 \cdot T_2.$$

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

## 3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. До проведения анализа необходимо проверить герметичность прибора при 1200 °С. Для этой цели соединяют весь прибор с баллоном, содержащим кислород, открывают трехходовой кран на воздух, осторожно открывают вентиль баллона, пропускают кислород со скоростью 20—30 пузырьков в 1 мин, переключают трехходовой кран в положение, при котором кислород поступает в печь, и закрывают кран перед первым поглотительным сосудом. Через 2—3 мин должно прекратиться выделение пузырьков в промывных склянках, после чего выжидают еще 5—7 мин. Если пузырьки больше не выделяются, установку считают герметичной.

Перед проведением анализа проверяют фарфоровую трубку на наличие летучих восстановительных веществ. Для этого в оба поглотительных сосуда наливают по 50 см<sup>3</sup> воды, по 10 см<sup>3</sup> раствора крахмала и приливают из бюретки по несколько капель раствора йода до появления голубой окраски. Затем поднимают температуру печи до 1200 °С и пропускают ток кислорода.

Если через 4—5 мин окраска раствора в первом сосуде заметно ослабнет, то к раствору приливают еще несколько капель йода до уравнивания окраски в обоих сосудах.

#### 4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

4.1. 1 г сплава помещают в фарфоровую лодочку, вынимают пробку из труб со стороны баллона с кислородом и при помощи проволочного крючка устанавливают лодочку в наиболее нагретую зону трубы. Трубку быстро закрывают пробкой и пропускают кислород с достаточной скоростью, чтобы предотвратить образование вакуума в печи.

Когда поступающие из печи в поглотительный сосуд газы начинают обесцвечивать раствор йода в нижней части сосуда, приливают раствор йода с такой скоростью, чтобы голубая окраска не исчезла во время сжигания пробы.

При ослаблении интенсивности окраски в поглотительном растворе замедляют приливание раствора йода и прекращают совсем, если окраска раствора продолжает оставаться постоянной и одинаковой с окраской раствора в правом сосуде. После этого еще пропускают кислород в течение 1 мин, и если окраска раствора не изменяется, сжигание считают оконченным.

#### 5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Массовую долю серы ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{T_s \cdot V \cdot 100}{m},$$

где  $V$  — объем раствора йода, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$T_s$  — массовая концентрация раствора йода по сере, г/см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

5.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений ( $d$  — показатель сходимости при  $n = 3$ ), указанных в таблице.

Массовая доля серы, %	$d$ , %	$D$ , %
От 0,001 до 0,005 включ.	0,0007	0,0009
Св. 0,005 » 0,01 »	0,0015	0,002
» 0,01 » 0,03 »	0,003	0,004
» 0,03 » 0,05 »	0,005	0,007
» 0,05 » 0,1 »	0,007	0,009

5.1, 5.2. (Измененная редакция, Изм. № 2).

5.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

5.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам сталей или никелевых сплавов (см. разд. 2), вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

5.3, 5.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

#### 6. МЕТОД С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКИХ И ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

##### 6.1. Сущность метода

Метод основан на определении серы с помощью автоматического или полуавтоматического анализатора, обеспечивающего сжигание навески пробы бронзы в токе кислорода при 1200—1600 °С, поглощении образовавшегося диоксида серы раствором окислителя и определении серы в зависимости от типа анализатора кондуктометрическим, кулонометрическим, амперометрическим методами или по измерению абсорбции молекулярных полос диоксида серы в инфракрасной области спектра.

##### 6.2. Аппаратура

## С. 5 ГОСТ 1953.12-79

Автоматический или полуавтоматический анализатор типа АС-7932. Допускается применение других типов автоматических или полуавтоматических анализаторов.

### 6.3. Проведение анализа

Определение массовой доли серы проводят по методике, предусмотренной для данного типа анализатора, используя для градуировки государственные стандартные образцы сталей, например комплект, включающий ГСО 716-84п, ГСО 164-84п, ГСО 888-84п, ГСО 1377-82п и ГСО 1416-82п или никелевых сплавов (см. разд. 2).

### 6.4. Обработка результатов

6.4.1. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений ( $d$  — показатель сходимости при  $n = 3$ ), указанных в таблице.

6.4.2. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в таблице.

6.4.3. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам стали или никелевых сплавов (см. разд. 2 и п. 6.3), вновь утвержденным по ГОСТ 8.315, в соответствии с ГОСТ 25086.

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

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.10.79 № 3899

3. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2239-80

4. ВЗАМЕН ГОСТ 1953.12-74

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который даны ссылки	Номер раздела, пункта, подпункта
ГОСТ 8.315-97	5.4, 6.4.3	ГОСТ 4232-74	2
ГОСТ 83-79	2	ГОСТ 5017-74	Вводная часть
ГОСТ 613-79	Вводная часть	ГОСТ 5583-78	2
ГОСТ 614-97	Вводная часть	ГОСТ 9147-80	2
ГОСТ 1953.1-79	1.1	ГОСТ 10163-76	2
ГОСТ 4159-79	2	ГОСТ 20490-75	2
ГОСТ 4204-77	2	ГОСТ 25086-87	1.1, 5.4, 6.4.3
ГОСТ 4220-75	2		

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

7. ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., августе 1990 г. (ИУС 6-83, 11-90)