

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 г/см³, растворы 1 : 3 и 1 : 4.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммоний фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 3772, раствор 100 г/дм³.

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/дм³.

Промывная жидкость: в коническую колбу вместимостью 1 дм³ помещают 100 см³ раствора двузамещенного фосфорнокислого аммония, приливают 900 см³ 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 см³, приливают 50 см³ 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 см³ воды, 20 см³ пероксида водорода, при перемешивании небольшими порциями 20 см³ 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 $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, подсушивают, осторожно озоляют, не давая воспламениться бумаге фильтра, прокаливают в муфельной печи при температуре $(1000 \pm 10)^\circ\text{C}$ 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 допускаемое 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 фотоэлектроколориметр.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, растворы 1 : 4 и 0,05 моль/дм³.

Гидроксилamina гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм³.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аммоний азогнокислый по ГОСТ 3761, раствор 200 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Соль динариевая этилендиамин — N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,025 моль/дм³: 9,3 г трилона Б помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 200 см³ воды и растворяют при перемешивании.

Раствор фильтруют через складчатый фильтр из фильтровальной бумаги в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Ксиленоловый оранжевый, раствор 1 г/дм³, 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 см³, приливают 50 см³ воды и рас-

творяют навеску, затем осторожно приливают 25 см³ серной кислоты, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г циркония.

Устанавливают массовую концентрацию (T) стандартного раствора циркония: аликвотную часть раствора 25 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 70—80 см³ воды, добавляют 1 г хлористого аммония, нагревают до 60—70°C и добавляют по каплям при перемешивании аммиак до ощутимого 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 ± 10) °C до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют и прокаливают в муфельной печи при температуре (1000 ± 10) °C в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

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

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

где m — масса осадка после прокаливания, г;

0,7403 — коэффициент пересчета двуокиси циркония на цирконий;

V — объем стандартного раствора циркония, взятый для определения циркония, см³.

Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают 0,05 моль/дм³ раствором серной кислоты до метки и перемешивают.

1 см³ 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 см³, приливают пипеткой 15 см³ 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 см³ воды и кипятят 1—2 мин. Колбу с раствором охлаждают до комнатной температуры, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Аликвотную часть раствора согласно табл. 3 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 0,05 моль/дм³

раствор серной кислоты до объема 20 см³ (табл 3), 2,5 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina, 2 см³ раствора ксиленолового оранжевого, доливают водой до метки и перемешивают

Таблица 3

Массовая доля циркония %	Аликвотная часть раствора см ³	Объем 0,05 моль/дм ³ раствора серной кислоты см ³
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 см³ 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 см³ приливают по 10 см³ раствора титана, в пять из них отмеряют 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0 см³ 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 см³ раствора серной кислоты 0,05 моль/дм³ 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/см³, раствор 2:1.

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

Кислота борная по ГОСТ 9656 и насыщенный раствор.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромфтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759, раствор 100 г/дм³.

Цирконий металлический особой чистоты по ТУ 95-259.

Стандартные растворы циркония

Раствор А: 1 г металлического циркония помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см³, добавляют четыре капли воды для смачивания навески и осторожно, небольшими порциями приливают 10 см³ смеси, состоящей из одной части фтористоводородной и одной части азотной кислоты. Растворение ведут на холоде. После растворения навески добавляют 50 см³ насыщенного раствора борной кислоты и оставляют стоять на 10 мин. Раствор перемешивают и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки, перемешивают и переводят в тот стакан, в котором проводили растворение.

1 см³ раствора А содержит 0,01 г циркония

Раствор Б 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают

1 см³ 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 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты, 5 см³ 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 см³. Добавляют 10 см³ бромфтористоводородной кислоты, 10 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 см³ 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 ацетилена — 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/см³».

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/см³;

C_2 — массовая концентрация циркония в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

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

Таблица 6

Массовая доля циркония, %	Абсолютное допускаемое 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 на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3118—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 4431—77	4 2
ГОСТ 5456—79	3 2
ГОСТ 5457—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