

ОТРАСЛЕВОЙ СТАНДАРТ

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ХРОМИРОВАНИЯ.

ОСТ 3-6446-88

Методики выполнения измерений

содержаний компонентов

ОКСТУ 0009

Дата введения 01.09.89

Настоящий стандарт распространяется на электролиты хромирования и устанавливает требования к выполнению измерений массовых концентраций компонентов, составляющих электролиты сернокислого хромирования, черного хромирования и электролита хромирования с добавкой солей вольфрама.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования устанавливает ОСТ 3-6442-88.

2. ЭЛЕКТРОЛИТ СЕРНОКИСЛОГО ХРОМИРОВАНИЯ

2.1. Состав электролита сернокислого хромирования приведен в табл.1.

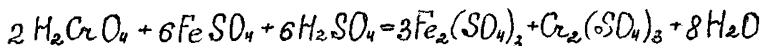
Таблица I

Наименование компонента	Массовая концентрация, г/дм ³
Ангидрид хромовый	150-400
Кислота серная	1,5-4,0

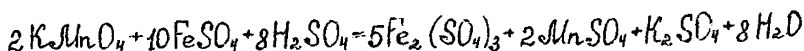
В процессе работы определяют массовые концентрации составляющих электролит компонентов и примесей железа и окиси хрома.

2.2. Методика выполнения измерений массовой концентрации хромового ангидрида объемным перманганатометрическим методом

2.2.1. Метод основан на восстановлении хрома (VI) до хрома (III) раствором соли Мора в кислой среде



Избыток соли Мора оттитровывают раствором марганцовокислого калия



Погрешность измерений в диапазоне 150-200 г/см³ составляет 2 г/дм³.

2.2.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Весы аналитические.

Колбы мерные вместимостью 100 см³ и 1 дм³.

Воронка коническая стеклянная.

Вата стеклянная.

Пипетка вместимостью 5 и 20 см³ без делений.

Бurette вместимостью 50 см³.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (мошь Мора), раствор молярной концентрацией 0,1 моль/дм³.

Калий марганцовоокислый, раствор молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³ ($1/5 \text{ KMnO}_4$) в реакции окисления железа в кислой среде.

Натрий щавелевоокислый.

Кислота серная, разбавленная 1:5.

2.2.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

2.2.3.1. Раствор марганцовоокислого калия готовят из фиксанала. Приготовленный раствор отстаивают в темном месте не менее 4-х дней. Отстоявшийся раствор сливают через сифон или отфильтровывают через стеклянную вату в посуду из темного стекла. Молярную концентрацию марганцовоокислого калия устанавливают по щавелевоокислому натрию, предварительно просушенному в течение 1 ч при 120 °С.

Навеску щавелевоокислого натрия 0,1000 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, растворяют в 100 см³ воды, приливают 10 см³ раствора серной кислоты, нагревают до 70 °С (но не до кипения) и титруют раствором марганцовоокислого калия при сильном перемешивании до не исчезающей слабо-розовой окраски раствора.

Молярную концентрацию марганцовоокислого калия вычисляют по формуле (I)

$$C = \frac{m \cdot 31,61}{62,01 \cdot V} \quad , \quad (I)$$

где m — масса щавелевоокислого натрия, г;

31,61 — молярная масса эквивалента марганцовоокислого калия $M(1/5 \text{ KMnO}_4)$, г;

67,01 - молярная масса эквивалента щавелевокислого натрия
 $M(1/2 Na_2C_2O_4)$, г;

V - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный
 на титрование, $см^3$.

2.2.3.2. Для приготовления раствора соли Мора навеску соли
 массой 39,5 г растворяют в 950 $см^3$ воды и 50 $см^3$ серной кислоты...

2.2.3.3. Соотношение объемов растворов соли Мора и марганцо-
 вокислого калия устанавливают каждый раз непосредственно после
 титрования хрома. В коническую колбу вместимостью 500 $см^3$ приливают
 200-300 $см^3$ воды, 20 $см^3$ раствора серной кислоты и такой объем
 раствора соли Мора, который добавляли при проведении анализа элект-
 ролита. Затем титруют раствором марганцовокислого калия, до появ-
 ления слабо-розовой окраски раствора, исчезающей в течение 1 мин.

Соотношение объемов растворов соли Мора и марганцовокислого
 калия (K_T) вычисляют по формуле

$$K_T = \frac{V_1}{V_2}, \quad (2)$$

где V_1 - объем раствора марганцовокислого калия, взятый
 на титрование, $см^3$;

V_2 - объем раствора соли Мора, израсходованный на титро-
 вание, $см^3$.

2.2.4. Требования к выполнению измерений.

2.2.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой
 5 $см^3$ электролита, доводят водой до метки, перемешивают. Отбирают
 пипеткой 5 $см^3$ полученного раствора в коническую колбу вместимостью
 500 $см^3$, приливают 200-300 $см^3$ воды, 20 $см^3$ раствора серной кислоты.

Из бюретки приливают раствор соли Мора до полного восстановления хромового ангидрида, т.е. до окрашивания раствора в зеленовато-голубой цвет и избыток 3-5 см³. Затем титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабо розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

2.2.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.2.5.1. Массовую концентрацию хромового ангидрида в г/дм³ вычисляют по формуле (3)

$$C = \frac{(V_1 K_1 - V_2) \cdot 0,00333 \cdot K_2 \cdot 1000}{V}, \quad (3)$$

где V_1 - объем раствора соли Мора, добавленный к пробе, см³;
 V_2 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, см³;
 K_1 - соотношение объемов растворов марганцево-кислого калия и соли Мора

0,00333 - массовая концентрация раствора марганцовокислого калия молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженная в г/см³ хромового ангидрида;

K_2 - поправка на отклонение молярной концентрации эквивалента марганцовокислого калия от 0,1 моль/дм³;

V - объем электролита, взятый на анализ, см³.

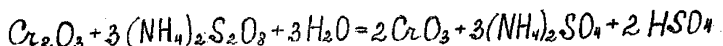
2.2.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.2.

Таблица 2

Массовая концентрация хромового ангидрида, г/дм ³	Допускаемое расхождение г/дм ³
От 150 до 250 включ.	5
Св.250 " 400 "	10

2.3. Методика выполнения измерений массовой концентрации окиси хрома объемным перманганатометрическим методом

2.3.1. Метод основан на окислении хрома (III) до хрома (VI) надсернокислым аммонием по реакции.



с последующим определением общего хрома перманганатометрическим методом. Содержание хрома (III) вычисляют по разности между общим хромом и хромом (VI).

2.3.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам. Средства измерений, реактивы, растворы по п.2.1.2 настоящего стандарта.

Плитка электрическая.

Аммоний надсернокислый, раствор свежеприготовленный концентрацией 200 г/дм³.

Марганец сернокислый 5-водный, раствор концентрацией 100 г/дм³.

Натрий хлористый, раствор концентрацией 50 г/дм³.

Серебро азотнокислое, раствор концентрацией 2 г/дм³.

2.3.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

Подготовку к выполнению измерений проводят по п.2.1.3 настоящего стандарта.

2.3.4. Требования к выполнению измерений.

2.3.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 5 см³ электролита, доводят до метки водой, перемешивают.

Отбирают пипеткой 5 см³ полученного раствора в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 100 см³ воды, 15 см³ раствора серной кислоты, 1-2 капли раствора сернистого марганца, доводят до кипения. Добавляют 2 см³ раствора азотнокислого серебра, 10 см³ раствора надсернистого аммония и кипятят в течение 5-10 мин до появления малиновой окраски. Затем приливают 5 см³ раствора хлористого натрия.

После охлаждения раствора приливают из бюретки раствор соли Мора в количестве, равном объему раствора, затраченного при определении хромового ангидрида. Избыток соли Мора титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски, исчезающей в течение 1 мин.

2.3.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.3.5.1. Массовую концентрацию окиси хрома в г/дм³ вычисляют по формуле (4)

$$C = \frac{(V_2 - V_3) \cdot 0,00173 \cdot K_2 \cdot 1000}{V} \cdot 1,462, \quad (4)$$

где V_2 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора при определении хромового ангидрида, см³;

V_3 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора при определении окиси хрома, см³.

0,00173 - массовая концентрация раствора марганцовокислого калия молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, выраженная в г/см³ хрома;

K_2 - поправка на отклонение молярной концентрации эквивалента марганцовокислого калия от 0,1 моль/дм³;

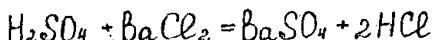
V - объем электролита, взятый на анализ, см³;

1,462 - коэффициент пересчета с хрома на окись хрома.

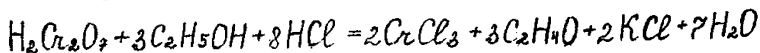
2.3.5.2. Относительная ошибка измерения составляет 5%.

2.4. Методика выполнения измерений массовой концентрации серной кислоты гравиметрическим методом

2.4.1. Метод основан на осаждении серной кислоты раствором хлористого бария в виде сернокислого бария



Хром (VI) предварительно восстанавливают до хрома (III) этиловым спиртом в присутствии соляной кислоты.



Хром (III) связывают уксусной кислотой в комплекс. Осадок сернокислого бария отделяют, прокаливают и взвешивают.

Погрешность измерений в диапазоне 1,50-2,50 г/дм³ составляет $\pm 0,03$ г/дм³, в диапазоне 2,50-4,00 г/дм³ - $\pm 0,06$ г/дм³.

2.4.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Средства измерений, реактивы, растворы устанавливает разд.2.

ОСТ 3-6444-88.

Кислота уксусная.

Спирт этиловый ректифицированный технический.

2.4.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

2.4.3.1. Подготовку к выполнению измерений проводят по разд.2

ОСТ 3-6444-88.

2.4.4. Требования к выполнению измерений.

2.3.4.1. В химический стакан отбирают пипеткой 10 см³ электролита, разбавляют водой до 100 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты, доводят до кипения и осторожно прибавляют 5-10 см³ этилового спирта (вместо спирта можно добавить по каплям раствор перекиси водорода) и кипятят 25-30 мин до перехода окраски раствора из желтой в темно-зеленую. Затем приливают 10 см³ уксусной кислоты, нагревают до кипения, по каплям при перемешивании приливают 10 см³ горячего раствора хлористого бария и кипятят 5 мин. Раствор выдерживают в теплом месте 4-6 ч, после этого фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр. Осадок на фильтре промывают водой до удаления ионов хлора (отрицательная реакция с азотнокислым серебром).

Промытый фильтр с осадком помещают в предварительно взвешенный фарфоровый тигель, сушат, прокалывают до постоянной массы при 800-900 °С, охлаждают в эксикаторе, взвешивают.

2.4.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.4.5.1. Массовую концентрацию серной кислоты в г/дм³ вычисляют по формуле (5)

$$C = \frac{m \cdot 0,420 \cdot 1000}{V}, \quad (5)$$

где m - масса осадка сернокислого бария, г;

0,420 - коэффициент пересчета сернокислого бария на серную кислоту;

V - объем электролита, взятый на анализ, см³.

2.4.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.3.

Таблица 3

Массовая концентрация серной кислоты, г/дм ³	Допускаемое расхождение. г/дм ³
От 1,50 до 2,50 включ.	0,06
Св.2,50 " 4,00 "	0,10

2.5. Методика выполнения измерений
массовой концентрации железа
фотометрическим методом

2.5.1. Массовую концентрацию железа определяют фотометрическим методом по разд.2. ОСТ 3 - 6443 - 88.

2.5.2. Требования к выполнению измерений.

2.5.2.1. В химический стакан вместимостью 300-350 см³ отбирают пипеткой 5 см³ электролита, приливают 100 см³ воды, добавляют 3-5 г хлористого аммония и раствор аммиака до появления резкого запаха. Затем добавляют 2-3 см³ перекиси водорода, доводят до кипения, кипятят в течение 5 мин, дают осадку скоагулировать. Раствор с осадком фильтруют через бумажный фильтр "синяя лента", промывают горячей водой и далее в соответствии с разд.2 ОСТ 3-6443-88.

2.6. Методика выполнения измерений массовой концентрации хромового ангидрида фотометрическим методом

2.6.1. Метод основан на измерении оптической плотности раствора электролита, обусловленной собственным поглощением ионов хрома (VI) при длине волны 440 нм.

Хром (III) и железо предварительно отделяют на катионите.

2.6.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам. Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Колонки ионообменные.

Катионит КУ-2 в H^+ -форме.

Стаканы вместимостью 50 см³.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 500 см³.

Пипетки вместимостью 5 и 10 см³ без делений и 10 см³ с делениями.

Хрома (VI) окись.

2.6.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

2.6.3.1. Для приготовления стандартного раствора хромового ангидрида концентрацией 50 г/дм³ навеску хромового ангидрида массой 5 г растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³, доводят водой до метки, перемешивают.

Массовую концентрацию хромового ангидрида устанавливают по п.2.2 настоящего стандарта.

2.6.3.2. Хроматографическую колонку готовят к работе по разд.2

ОСТ 3-6444-88.

2.6.3.3. Построение градуировочного графика.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора хромового ангидрида, доводят до метки водой, перемешивают.

В мерные колбы вместимостью 50 см³ отбирают пипеткой 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см³ полученного раствора, доводят до метки водой, перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм по отношению к воде.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам хромового ангидрида строят градуировочный график.

2.6.4. Требования к выполнению измерений.

2.6.4.1. В стакан отбирают пипеткой 5 см³ электролита, добавляют 15-20 см³ воды, перемешивают. Полученный раствор электролита пропускают через колонку с катионитом КУ-2 в Н⁺ - форме со скоростью 2 см³/мин. Колонку промывают водой до исчезновения в промывных водах солей хрома (отсутствие желтой окраски).

Элюат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Отбирают пипеткой 10 см³ полученного раствора в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм по отношению к воде.

Массу хромового ангидрида находят по градуировочному графику.

2.6.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.6.5.1. Массовую концентрацию хромового ангидрида в г/дм³ вычисляют по формуле (6)

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (6)$$

где m - масса хромового ангидрида, найденная по градуировочному графику, г;

V - объем электролита, взятый для анализа, см³.

2.6.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.2.

2.7. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома (Ш) фотометрическим методом

2.7.1. Метод основан на хроматографическом отделении хрома (Ш) и железа от хрома (VI) и последующем измерении оптической плотности раствора, обусловленной собственным поглощением ионов хрома (Ш) при длине волны 590 нм.

2.7.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Средства измерений, реактивы, растворы устанавливает п.2.6.2 настоящего стандарта.

Кислота соляная, разбавленная 1:1 и раствор концентрацией 3 моль/дм³.
Хром металлический.

2.7.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

2.7.3.1. Для приготовления стандартного раствора хрома концентрацией 10 г/дм³ навеску хрома металлического массой 1.0000 г растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты, разбавленной 1:1, при нагревании, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

2.7.3.2. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора хрома, доводят до метки водой, перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 590 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм по отношению к воде. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам хрома строят градуировочный график.

2.7.4. Требования к выполнению измерений.

2.7.4.1. Хром (Ш) и железо, адсорбированные катионитом после отделения хрома (VI) по п.2.6.4.1. настоящего стандарта вымывают из колонки соляной кислотой. Для этого через колонку пропускают 4 раза по 10 см³ 3 М раствора соляной кислоты, а затем 4-5 раз по 10 см³ воды со скоростью 2 см³/мин.

Элюат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 590 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм по отношению к воде.

Массу хрома находят по градуировочному графику.

2.7.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.7.5.1. Массовую концентрацию хрома в г/дм³ вычисляют по формуле (7)

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (7)$$

где m – масса хрома, найденная по градуировочному графику, г;
 V – объем электролита, взятый для анализа, см³.

2.7.5.2. Относительная ошибка измерения составляет 4%.

2.8. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа фотометрическим методом

2.8.1. Метод основан на хроматографическом отделении железа и хрома (Ш) от хрома (VI) и последующем измерении оптической плотности раствора, обусловленной собственным поглощением ионов железа (Ш) в 0,5 М растворе серной кислоты при длине волны 320 нм.

2.8.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Средства измерений, реактивы, растворы устанавливает п.2.6.2 настоящего стандарта.

Кюветы кварцевые толщиной 10 мм.

Кислота серная, разбавленная 1:4 и раствор концентрацией 0,5 моль/дм³.

Кислота азотная.

Железо карбонильное.

2.8.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

2.8.3.1. Для приготовления раствора серной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³ к 970 см³ воды приливают 30 см³ серной кислоты перемешивают и охлаждают.

2.8.3.2. Для приготовления стандартного раствора железа концентрацией 0,1 г/дм³ навеску карбонильного железа массой 0,1000 г растворяют при нагревании в 50 см³ раствора серной кислоты, разбавленной 1:4, окисляют азотной кислотой, приливают 20 см³ серной кислоты и дважды упаривают до паров серного ангидрида. Раствор охлаждают, разбавляют водой, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

2.8.3.3. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают 2,5, 5,0, 10,0, 14,0, 20,0 см³ стандартного раствора железа, доводят до метки 0,5 М раствором серной кислоты и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 320 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм по отношению к воде.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам железа строят градуировочный график.

2.8.4. Требования к выполнению измерений.

2.8.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ раствора, полученного после вымывания хрома и железа из колонки, доливают до метки 0,5 М раствором серной кислоты и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 320 нм в кварцевой кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм по отношению к воде.

Массу железа находят по градуировочному графику.

2.8.5. Требования к вычислению результатов измерений.

2.8.5.1. Массовую концентрацию железа в г/дм³ вычисляют по формуле (8)

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V}, \quad (8)$$

где m - масса железа, найденная по градуировочному графику, г;

V - объем электролита, взятый для анализа, см³.

2.8.5.2. Относительная ошибка измерения составляет 3%.

3. ЭЛЕКТРОЛИТ ЧЕРНОГО ХРОМИРОВАНИЯ

3.1. Состав электролита черного хромирования приведен в табл.3.

Таблица 3

Наименование компонента	Массовая концентрация, г/дм ³
Ангидрид хромовый	150-400
Хром азотнокислый	3-7
Кислота борная	8-20
Алюминий фтористый	2-5

В процессе работы определяют массовые концентрации составляющих электролит компонентов и примесей железа и окиси хрома.

3.2. Методика выполнения измерений массовой концентрации хромового ангидрида объемным перманганатометрическим методом

3.2.1. Массовую концентрацию хромового ангидрида определяют по п.2.2 настоящего стандарта.

3.3. Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома (III) объемным перманганатометрическим методом

3.3.1. Массовую концентрацию хрома (III) определяют по п.2.3 настоящего стандарта.

3.4. Методика выполнения измерений массовой концентрации борной кислоты потенциометрическим методом

3.4.1. Метод основан на титровании комплекса борной кислоты с глицерином раствором гидроокиси натрия до pH 6,9, регистрируя значения pH с помощью pH-метра.

Погрешность измерения в диапазоне 8,0-14,0 г/дм³ составляет $\pm 0,4$ г/дм³, в диапазоне 14-20 г/дм³ составляет ± 1 г/дм³.

3.4.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Средства измерений, реактивы, растворы устанавливает разд.2.

ОСТ 3-6444-88.

Воронки стеклянные конические.

Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента".

Пипетка вместимостью 25 см³.

Фенолфталеин, спиртовой раствор концентрацией 5 г/дм³.

Барий хлористый, раствор концентрацией 100 г/дм³.

Натрия гидроокись, раствор концентрацией 200 г/дм³.

3.4.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

3.4.3.1. Подготовку к выполнению измерений проводят по разд.2

ОСТ 3-6444-88.

3.4.4. Требования к выполнению измерений.

3.4.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 2 см³ электролита, приливают 40-50 см³ воды, добавляют 20 см³ раствора хлористого бария, перемешивают. Добавляют 10 см³ раствора гидроокиси натрия концентрацией 200 г/дм³, доводят водой до метки,

перемешивают. Через 30-40 мин отфильтровывают^т часть раствора через бумажный фильтр в сухую колбу, отбросив первую порцию фильтрата. Отбирают пипеткой 25 см³ фильтрата в стакан вместимостью 300 см³, добавляют 2-3 капли раствора фенолфталеина и нейтрализуют раствором соляной кислоты, разбавленной 1:1, до исчезновения розовой окраски раствора.

Устанавливают стакан на магнитную мешалку, опускают электроды и добавляют раствор гидроокиси натрия концентрацией 0,02 моль/дм³ до установления pH 6,9. К раствору приливают 30 см³ раствора глицерина и титруют раствором гидроокиси натрия концентрацией 0,02 моль/дм³ до pH 6,9.

3.4.5. Требования к вычислению результатов измерений.

3.4.5.1. Массовую концентрацию борной кислоты в электролите в г/дм³ вычисляют по формуле (7) разд.2. ОСТ 3 - 6444 - 88.

3.4.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.4.

Таблица 4

Массовая концентрация борной кислоты, г/дм ³	Допускаемое расхождение, г/дм ³
От 8,0 до 14,0 включ.	0,8
Св. 14,0 " 20,0 "	2,0

3.5. Методика определения массовой концентрации фтористого алюминия потенциометрическим методом

3.5.1. Метод основан на измерении^е электродного потенциала фторид-селективного электрода, возникающего при погружении его

в раствор, содержащий ионы фтора. Для поддержания постоянной ионной силы раствора добавляют 1М цитратный буферный раствор.

Погрешность измерения в диапазоне 2,00–5,00 г/дм³ составляет $\pm 0,15$ г/дм³.

3.5.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Мерные колбы вместимостью 50, 100, 500 см³ и 1 дм³.

Полиэтиленовые емкости вместимостью 500 см³.

Пипетки вместимостью 5 и 10 см³ без делений.

Стаканы химические стеклянные вместимостью 50 см³.

Лабораторный pH-метр-милливольтметр.

Электрод ионоселективный с мембраной из фторида лантана.

Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, ЭВЛ-1МЗ, включенный через солевой мостик. Раствор для заполнения солевого мостика – насыщенный раствор калия хлористого.

Калий хлористый.

Кислота лимонная.

Натрия гидроокись, раствор концентрацией 10,0 моль/дм³ и 1,0 моль/дм³.

Натрий фтористый кристаллический.

Натрий хлористый, раствор концентрацией 0,1 моль/дм³.

Аммиак водный.

Хрома (VI) окись (хромовый ангидрид), раствор концентрацией 300 г/дм³.

3.5.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

3.5.3.1. Для приготовления 1 М цитратного буферного раствора (рН 5,8) навеску лимонной кислоты массой 210,08 г растворяют в 200 см³ раствора гидроокиси натрия концентрацией 10 моль/дм³ и разбавляют водой до 1000 см³ (раствор А). В мерную колбу вместимостью 1 дм³ помещают 360 см³ раствора гидроокиси натрия концентрацией 1 моль/дм³ и доводят до метки раствором А.

3.5.3.2. Стандартные растворы фтористого натрия готовят следующим образом:

Раствор А. Навеску фтористого натрия массой 4,2000 г помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доливают до метки водой, перемешивают. 1 дм^3 раствора А содержит $1 \cdot 10^{-1}$ моль фтористого натрия.

Раствор Б. Пипеткой отбирают 50 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3 , доливают водой до метки, перемешивают.

1 дм^3 раствора Б содержит $1 \cdot 10^{-2}$ моль/ дм^3 фтористого натрия. Растворы, содержащие $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/ дм^3 фтористого натрия готовят аналогично раствору Б путем последовательного разбавления предыдущих растворов.

Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых емкостях.

3.5.3.4. Построение градуировочного графика.

В стаканы вместимостью 50 см^3 помещают по 5 см^3 раствора хромового ангидрида и отбирают пипеткой по 5 см^3 стандартных растворов фторидов. Приливают раствор аммиака до pH 5,8 (контроль на pH-метре), содержимое каждого стакана переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , приливают 20 см^3 буферного раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

В химический стакан вместимостью 50 см^3 помещают поочередно $25\text{--}30 \text{ см}^3$ полученных растворов, начиная с низшей концентрации, погружают фторид-селективный электрод и электрод сравнения и производят измерение потенциала для каждого раствора после установления равновесного значения потенциала на pH-метре, включенном на измерение потенциалов в мВ.

По найденным значениям потенциалов растворов и соответствующим им концентрациям фтористого натрия строят градуировочный график на полупологарифмической бумаге, откладывая по оси ординат величину потенциала в мВ, а по оси абсцисс — концентрацию фтористого натрия в моль/дм³ в логарифмическом масштабе.

Градуировочный график проверяют каждый раз перед началом работы по одному-двум стандартным растворам.

3.5.4. Требования к выполнению измерений.

3.5.4.1. В стакан вместимостью 50 см³ отбирают пипеткой 5 см³ электролита, приливают раствор аммиака до pH 5,8 (контроль на pH-метре), содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 20 см³ буферного раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

В стакан вместимостью 50 см³ помещают 25–30 см³ подготовленного таким образом раствора, погружают в него электроды, pH-метр устанавливают на измерение потенциалов в мВ и после установления равновесного значения измеряют величину электродного потенциала.

3.5.5. Требования к вычислению результатов измерений.

3.5.5.1. Массовую концентрацию фтористого алюминия в электролите в г/дм³ вычисляют по формуле (9)

$$C = \frac{C_1 \cdot 19,00 \cdot 1000}{V} \cdot 1,47 \quad (9)$$

где C_1 — концентрация фтористого натрия, найденная по градуировочному графику, моль/дм³;

V — объем электролита, взятый для анализа, см³;

19,00 — молярная масса иона фтора, г/моль;

1,47 — коэффициент пересчета со фтора на фтористый алюминий.

3.5.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.5.

Таблица 5

Массовая концентрация фтористого алюминия, г/дм ³	Допускаемое расхождение, г/дм ³
От 2,0 до 5,00 включ.	0,25

3.6. М е т о д и к а в ы п о л н е н и я и з м е р е н и й
м а с с о в о й к о н ц е н т р а ц и и ж е л е з а а т о м -
н о - а б с о р б ц и о н н ы м м е т о д о м

3.6.1. Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения атомами железа, образующимися при распылении анализируемого раствора в пламени воздух-ацетилен, при длине волны 248,3 нм.

3.6.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.
Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом типа ЛП-2.

Ацетилен газообразный технический.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или балон со сжатым воздухом.

Колбы мерные вместимостью 100 см³.

Бюретка вместимостью 25 см³.

Пипетки вместимостью 5, 10, 20 см³ без делений.

Железо карбонильное техническое.

Кислота соляная, разбавленная 1:1.

Хрома (VI) окись (хромовый ангидрид), раствор концентрацией 40 г/дм³.

С. 137.

3.6.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

3.6.3.1. Для приготовления стандартного раствора железа концентрацией 1 г/дм^3 навеску карбонильного железа массой $0,1000 \text{ г}$ растворяют при нагревании в 20 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 , доливают водой до метки, перемешивают.

3.6.3.2. Для построения градуировочного графика в мерные колбы вместимостью 100 см^3 из бюретки приливают $2,5$; $5,0$; $10,0$; $15,0$; $20,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора железа приливают по 5 см^3 раствора хромового ангидрида, доливают водой до метки, перемешивают. Полученные растворы распыляют в пламя ацетилен-воздух при одновременном просвечивании его светом резонансных частот от лампы с по-
лым катодом при длине волны $248,3 \text{ нм}$. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам железа строят градуировочный график.

3.6.4. Требования к выполнению измерений.

3.6.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают пипеткой 5 см^3 электролита, доводят водой до метки, перемешивают. Отбирают пипеткой 10 см^3 полученного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , доводят водой до метки, перемешивают и измеряют величину степени поглощения излучения при введении раствора в пламя воздух-ацетилен при длине волны $248,3 \text{ нм}$.

Массу железа в аликвотной части раствора находят по градуировочному графику.

3.6.5. Требования к вычислению результатов измерений.

3.6.5.1. Массовую концентрацию железа в г/дм³ вычисляют по формуле (10)

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V} , \quad (10)$$

где m – масса железа, найденная по градуировочному графику, г;

V – объем электролита, взятый на анализ, см³.

3.6.5.2. Относительная ошибка измерения составляет 5%.

4. ЭЛЕКТРОЛИТ ХРОМИРОВАНИЯ С ДОБАВКОЙ СОЛЕЙ ВОЛЬФРАМА

4.1. Состав электролита хромирования с добавкой солей вольфрама приведен в табл.6.

Таблица 6

Наименование компонента	Массовая концентрация, г/дм ³
Ангидрид хромовый	150-400
Кислота серная	1-4
Кислота фосфорная	1-4
Натрий вольфрамовокислый 10-водный	10-25

В процессе работы определяют массовые концентрации составляющих электролит компонентов и примесей железа и окиси хрома.

4.2. Методика выполнения измерений массовой концентрации хромового ангидрида объемным перманганатометрическим методом

4.2.1. Массовую концентрацию хромового ангидрида определяют по п.2.2. настоящего стандарта.

4.3. Методика выполнения измерений массовой концентрации окиси хрома объемным перманганатометрическим методом

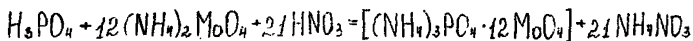
4.3.1. Массовую концентрацию окиси хрома определяют по п.2.3 настоящего стандарта.

4.4. Методика выполнения измерений массовой концентрации серной кислоты гравиметрическим методом

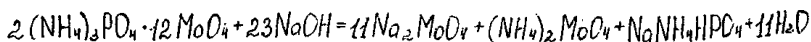
4.4.1. Массовую концентрацию серной кислоты определяют по п.2.4 настоящего стандарта.

4.5. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфорной кислоты молибдатным методом с объемным ацидиметрическим окончанием

4.5.1. Метод основан на образовании фосфорной кислотой с молибдатом аммония осадка фосфоромолибдата аммония.



Осадок растворяют в избытке раствора гидроокиси натрия



Избыток гидроокиси натрия оттитровывают раствором азотной кислоты.

Погрешность измерений в диапазоне 1,00–2,00 г/дм³ составляет ±0,07 г/дм³ в диапазоне 2,00–4,00 г/дм³ — ±0,14 г/дм³.

4.5.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.

Плитка электрическая.

Колбы конические вместимостью 250 см³.

Стаканы химические стеклянные вместимостью 300 см³.

Пипетка вместимостью 5 и 20 см³ без делений.

Бurette вместимостью 25 см³.

Мензурки мерные вместимостью 5 и 25 см³.

Воронки стеклянные конические.

Фильтры бумажные обеззоленные "желтая лента" и "синяя лента".

Кислота азотная, раствор концентрацией 0,1 моль/дм³ готовят из фиксанала.

Натрия гидроокись, раствор концентрацией 0,1 моль/дм³.

Аммиак водный.

Аммоний роданистый, раствор концентрацией 200 г/дм³.

Калий азотнокислый, раствор концентрацией 20 г/дм³.

Железо треххлористое 6-водное, раствор концентрацией 50 г/дм³.

Фенолфталеин, спиртовой раствор концентрацией 5 г/дм³.

Спирт этиловый ректификованный технический.

Аммоний молибденовокислый.

4.5.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

4.5.3.1. Для приготовления раствора молибденовой жидкости готовят два раствора.

Раствор А : 50 г молибденовоокислого аммония растворяют в 200 см³ воды и 40 см³ аммиака.

Раствор Б: Готовят раствор азотной кислоты, разбавленный 2:3.

Отбирают один объем раствора А и медленно вливают в двукратный объем раствора Б.

Полученный раствор выдерживают в течение 48 ч.

4.5.3.2. Раствор гидроокиси натрия готовят по разд.3

ОСТ 3 - 6443 - 88.

4.5.3.3. Для установления соотношения объемов растворов гидроокиси натрия и азотной кислоты отбирают пипеткой 20 см³ раствора гидроокиси натрия в коническую колбу, приливают 100 см³ воды, прибавляют 3-5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски раствора.

Соотношение (K_1) вычисляют по формуле (II)

$$K_1 = \frac{V_1}{V_2} \quad , \quad (II)$$

где V_1 - объем раствора гидроокиси натрия, взятый для титрования, см³;

V_2 - объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование, см³.

4.5.4. Требования к выполнению измерений.

4.5.4.1. В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 10 см³ электролита, доводят до метки водой, перемешивают. Отбирают пипеткой 20 см³ полученного раствора в стакан вместимостью 300 см³, приливают 100 см³ воды и 1 см³ раствора треххлористого железа.

Содержимое стакана нагревают до кипения и при перемешивании приливают раствор аммиака до образования осадка гидроокиси железа. Фосфорная кислота осаждается вместе с гидроокисью железа.

Раствор с осадком выдерживают в теплом месте в течение 20 мин и фильтруют через фильтр "желтая лента". Осадок на фильтре промывают 4-5 раз горячей водой и растворяют 15-20 см³ раствора азотной кислоты, разбавленной 1:1, собирая раствор в коническую колбу вместимостью 250 см³.

Фильтр промывают 2-3 раза горячей водой, присоединяя промывную жидкость к основному фильтрату.

В колбу добавляют 10 г нитрата аммония, полученный раствор нагревают до 50 °С, приливают 40 см³ молибденовой жидкости, встряхивают содержимое колбы в течение 5 мин и дают осадку скоагулировать в течение 2-3 ч.

Раствор фильтруют через фильтр "синяя лента" с добавлением небольшого количества бумажной массы и промывают сначала раствором азотной кислоты, разбавленной 1:50, для удаления железа (до отрицательной реакции с роданидом аммония), а затем раствором нитрата калия и водой до нейтральной реакции промывных вод.

Промытый осадок фосфоромолибдата аммония переносят вместе с фильтром в колбу, где производилось осаждение, приливают из

биретки 20 см³ раствора гидроокиси натрия и взбалтывают жидкость до полного растворения желтого осадка. Если осадок полностью не растворится, добавляют еще раствор гидроокиси натрия (фиксируют объем) и продолжают взбалтывать до полного растворения осадка и исчезновения желтой окраски.

После этого стенки колбы обмывают водой, не содержащей углекислоты, прибавляют еще 50 см³ воды, 5-7 капель раствора фенолфта-леина и титруют 0,1 М раствором азотной кислоты до исчезновения розовой окраски раствора.

4.5.5. Требования к вычислению результатов измерений.

4.5.5.1. Массовую концентрацию фосфорной кислоты в г/дм³ вычисляют по формуле (I2)

$$C = \frac{(V_1 - K_1 V_2) \cdot 0,000135 \cdot 1000}{V} \cdot 3,161, \quad (I2)$$

где V_1 - объем раствора гидроокиси натрия, израсходованный на растворение осадка, см³;

V_2 - объем раствора азотной кислоты, израсходованный на титрование избытка гидроокиси натрия, см³;

K_1 - соотношение объемов растворов гидроокиси натрия и азотной кислоты;

0,000135 - массовая концентрация 0,1 М раствора гидроокиси натрия, выраженная в г/см³ фосфора;

3,161 - коэффициент пересчета с фосфора на фосфорную кислоту;

V - объем электролита, взятый на анализ, см³.

4.5.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.7.

Таблица 7

Массовая концентрация фосфорной кислоты, г/дм ³	Допускаемое расхождение, г/дм ³
От 1,00 до 2,00 включ.	0,10
Св.2,00 " 4,00 "	0,25

4.6. М е т о д и к а в ы п о л н е н и я и з м е р е н и й
м а с с о в о й к о н ц е н т р а ц и и в о ь ф р а м о в о -
к и с л о г о н а т р и я ф о т о м е т р и ч е с к и м
м е т о д о м

4.6.1. Метод основан на образовании окрашенного в желто-зеле-
ный цвет комплексного соединения вольфрама (У) с роданистым
аммонием в солянокислой среде в присутствии треххлористого титана
и последующем измерении оптической плотности раствора при длине
волны 410 нм.

Погрешность измерений в диапазоне 10,0-15,0 г/дм³ составляет
±0,6 г/дм³, в диапазоне 15,0-25,0 г/дм³ — ±1,0 г/дм³.

Железо и хром предварительно отделяют осаждением гидроокиси
натрия.

4.6.2. Требования к средствам измерений, реактивам, растворам.
Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 500 см³.

Стаканы химические стеклянные вместимостью 200 см³.

Воронки стеклянные конические.

Фильтры бумажные "синяя лента".

Пипетка вместимостью 5 см³ без делений.

Кислота соляная.

Спирт этиловый ректификованный технический.

Натрия гидроксид, раствор концентрацией 200 г/дм³.

Аммоний роданистый, свежеприготовленный раствор концентрацией 500 г/дм³.

Титан металлический, раствор концентрацией 10 г/дм³.

Вольфрам металлический.

Аммоний щавелевокислый, раствор концентрацией 40 г/дм³.

Аммоний сернокислый.

4.6.3. Требования к подготовке выполнения измерений.

4.6.3.1. Для приготовления раствора треххлористого титана навеску порошкового титана массой 1 г растворяют при нагревании в 20-25 см³ раствора соляной кислоты, охлаждают, разбавляют кипяченой водой до 100 см³.

4.6.3.2. Для приготовления стандартного раствора вольфрама концентрацией 1 г/дм³ навеску металлического вольфрама 0,1000 г растворяют при нагревании в смеси 10 см³ серной кислоты и 3 г сернокислого аммония. После полного растворения стружки раствор охлаждают, приливают 40-50 см³ раствора щавелевокислого аммония, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором щавелевокислого аммония и перемешивают.

4.6.3.3. Построение градуировочного графика.

В мерные колбы вместимостью 50 см³ помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора вольфрама, добавляют 1 см³ раствора роданистого аммония, 30 см³ раствора соляной кислоты

и по каплям при перемешивании добавляют раствор треххлористого титана до появления желтой окраски и избыток $0,5 \text{ см}^3$. Доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 410 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм по отношению к воде.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам вольфрама строят градуировочный график.

4.6.4. Требования к выполнению измерений.

4.6.4.1. В стакан отбирают пипеткой 5 см^3 электролита, доливают 30 см^3 соляной кислоты, 10 см^3 спирта, нагревают до окрашивания раствора в зеленый цвет. В мерную колбу вместимостью 500 см^3 помещают 150 см^3 раствора гидроокиси натрия и постепенно при тщательном перемешивании переводят электролит в колбу. Содержимое колбы перемешивают и фильтруют через фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают пипеткой 5 см^3 фильтрата, разбавляют водой до метки, перемешивают. Отбирают пипеткой 5 см^3 полученного раствора в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и далее в соответствии с п.4.5.3.3 настоящего стандарта.

4.6.5. Требования к вычислению результатов измерений.

4.6.5.1. Массовую концентрацию вольфрамовокислого натрия 10-водного в г/см^3 вычисляют по формуле (I3)

$$C = \frac{m \cdot 1000}{V} \cdot 2,58, \quad (\text{I3})$$

где m — масса вольфрама, найденная по градуировочному графику, г;

2,58 - коэффициент пересчета с вольфрама на вольфрамовокислый натрий IO-водный;

V - объем электролита, взятый на анализ, см³.

4.6.5.2. Расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в табл.8.

Таблица 8

Массовая концентрация вольфрамовокислого натрия, г/дм ³	Допускаемое расхождение, г/дм ³
От IO до I5 включ.	I
Св. I5 " 25 "	2

4.7. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа фотометрическим методом

4.7.1. Массовую концентрацию железа определяют по п.2.5 настоящего стандарта.

4.8. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа атомно-абсорбционным методом

4.8.1. Массовую концентрацию железа определяют по п.3.6 настоящего стандарта.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН *06.12.88* И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Министерством
(ПРИКАЗ ЦГОС от *14.02.89* № *3 деп*)
2. СОГЛАСОВАН ЦГОС *18.11.88*
ЦК Профсоюз 27.10.88
3. ЗАРЕГИСТРИРОВАН
за № от 1989 г.
4. Срок первой проверки
периодичность проверки
5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ