

БРОНЗЫ ОЛОВЯННЫЕ

Методы определения серы

Tin bronze. Methods for the determination
of sulphur

ГОСТ
1953.12—79*

{СТ СЭВ 2239—80}

Взамен
ГОСТ 1953.12—74

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10 октября 1979 г. № 3899 срок действия установлен

с 01.01.81

до 01.01.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает йодометрический метод определения серы и методы определения серы с применением автоматических анализаторов (от 0,001 до 0,1 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2239—80.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

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).

Издание официальное

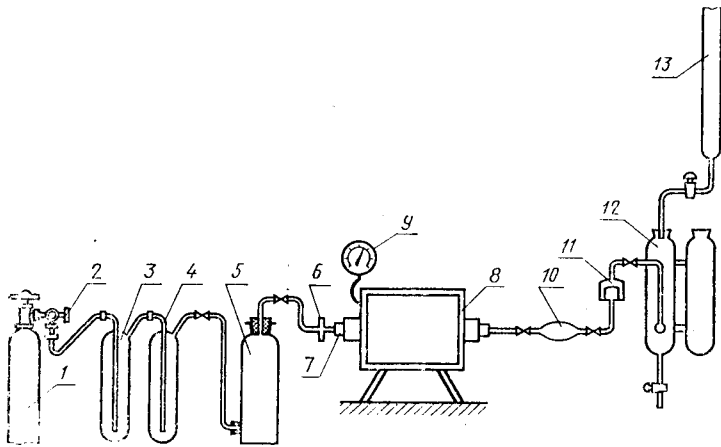
Перепечатка воспрещена

★
* Переиздание, июнь 1983 г. с Изменением № 1, утвержденным
в феврале 1983 г.; Пост. № 898 от 22.02.83 (ИУС 6—83)

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Установка для определения содержания серы (см. чертеж).

Установка состоит из следующих элементов: баллона с кислородом 1; редукционного клапана 2; промывной склянки 3 с раствором, содержащим 40 г/дм³ марганцовокислого калия и 400 г/дм³ гидроксида 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 вахты и в верхней части су-



хую 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 см³.

Фарфоровые неглазурованные лодочки № 2 по ГОСТ 9147—80. 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 пропус-

канием газообразных продуктов из печи через раствор крахмала. Конец выжигания серы определяют по прекращению обесцвечивания йодокрахмального раствора.

Стандартный образец стали, никеля, медно-никелевого сплава и др. с содержанием серы, близким с анализируемому сплаву.

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

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74 и раствор 50 г/дм³.

Калия гидроокись.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 40 г/дм³.

Промывной раствор; готовят следующим образом: в мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 40 г марганцовокислого калия и растворяют его в 500—600 дм³ 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—77, разбавленная 5:100.

Ртуть йодистая.

Кальций хлористый по ГОСТ 4460—77, плавленный безводный.

Крахмал по ГОСТ 10163—76, раствор 10 г/дм³; готовят следующим образом: 10 г крахмала смешивают с небольшим количеством воды до образования однородной массы. Крахмальную суспензию вливают при перемешивании в 1 дм³ 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—78.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75, 0,025 н. раствор. Готовят из препарата, дважды перекристаллизованного и высушенного при 170 °С.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия) по СТ СЭВ 223—75, 0,025 н. и 0,001 н. растворы; 0,025 н. раствор готовят за 2—3 дня до установления титра следующим образом: 6,2 г серноватистоокислого натрия растворяют в 100 см³ свежeproкипяченной и охлажденной воды, прибавляют 0,2 г углекислого натрия, разбавляют водой до 1 дм³ и хорошо перемешивают.

0,001 н. раствор тиосульфата натрия готовят разбавлением 0,025 н. раствора: 10 см³ 0,025 н. раствора тиосульфата натрия вносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают прокипяченной и охлажденной водой до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

Установка титра раствора тиосульфата натрия.

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вносят 10 см³ серной кислоты, 10 см³ раствора йодистого калия, 25 см³ 0,025 н. раствора двуххромовокислого калия, колбу закрывают шлифованной пробкой и оставляют в темном месте на 8—10 мин. Затем ополаскивают стенки колбы небольшим количеством воды (общий

объем раствора должен быть 70—80 см³) и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия, пока цвет раствора не станет светложелтым, затем прибавляют 2 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Титр 0,025 н. раствора тиосульфата натрия по двуххромовокислому 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, мл.

Йод кристаллический по ГОСТ 4159—79, 0,001 н. 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 дм³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой.

100 см³ полученного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят в день применения.

Из фиксанала 0,001 н. раствор йода готовят соответствующим разбавлением 0,01 н. раствора йода.

Установка титра раствора йода.

Титр 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 см³ 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, см³.

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

Установка титра раствора йода.

В колбу вместимостью 250 см³ наливают 18—20 см³ воды, приливают из бюретки 20 см³ раствора йода, разбавляют водой до

70—80 см³ перемешивают и титруют 0,001 н. раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока цвет раствора не станет светло-желтым, затем приливают 2 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Титр 0,001 н. раствора йода по тиосульфату натрия (T_2) в граммах на 1 мл раствора вычисляют по формуле

$$T_2 = 0,00102 \cdot T_3 \cdot v_1,$$

где T_3 — титр 0,025 н. раствора тиосульфата натрия;

v_1 — количество раствора тиосульфата натрия, израсходованное на титрование, см³.

Титр раствора йода по сере (T_s) в граммах на 1 см³ раствора вычисляют по формуле

$$T_s = 0,126 \cdot T_2,$$

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 см³ воды, по 10 см³ 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 трубки со стороны баллона с кислородом и при помощи проволочного крючка устанавливают лодочку в наиболее нагретую зону трубки. 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 окончанным.

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, мл;

T_s — титр раствора йода по сере, г/см³;

m — масса навески, г.

5.2. Абсолютные допускаемые расхождения (Y) результатов определения в процентах не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$Y = 0,0006 + 0,04X,$$

где X — массовая доля серы в сплаве, %.

5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля серы, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,001 до 0,005	0,0007
Св. 0,005 > 0,01	0,0015
» 0,01 > 0,03	0,003
» 0,03 > 0,05	0,005
» 0,05 > 0,1	0,007

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6. МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

6.1. Сущность метода

Метод основан на сжигании пробы в токе кислорода при тем-

пературе 1200—1600°С (в зависимости от типа прибора), поглощении двуокиси серы окисляющим раствором и определении серы кондуктометрическим или кулонометрическим методами или на измерении абсорбции полос двуокиси серы в инфракрасной области спектра.

6.2. А п п а р а т у р а

Автоматический анализатор, обеспечивающий точность и чувствительность не менее йодометрического метода.

6.3. Обработка результатов

6.3.1. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице (см. п. 5.2).

Разд. 6. (Введен дополнительно, Изм. № 1).

Дата введения 01.03.91

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить слово: «титр» на «массовая концентрация» (разд. 2 и 5).

Вводная часть. Первый абзац дополнить словами: «в оловянных бронзах по ГОСТ 5017—74, ГОСТ 613—79 и ГОСТ 614—73».

Пункт 1.1. Заменить слова: «по ГОСТ 25086—81 при трех параллельных определениях» на «по ГОСТ 25086—87 с дополнением по п. 1.1 ГОСТ 1953.1—79».

Раздел 2. Четвертый абзац изложить в новой редакции: «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»;

заменить значения: 0,025 н. на 0,0125 моль/дм³ (8 раз); 0,001 н. на 0,0005 моль/дм³ (6 раз); 0,01 н. на 0,005 моль/дм³.

Пункт 5.2 изложить в новой редакции: «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 до 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

Раздел 5 дополнить пунктами — 5.3, 5.4: «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.

(Продолжение см. с. 86)

5.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам сталей или никелевых сплавов (см. разд. 2). вновь утвержденным по ГОСТ 8.315—78, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

Раздел 6 изложить в новой редакции:

«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

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—84д, 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—78, в соответствии с ГОСТ 25086—87».

(ИУС № 11 1990 г.)