

БРОНЗЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ

Метод определения хрома

Bronze fire-resistance. Method for the determination of chromium

ГОСТ
23859.3—79

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 октября 1979 г. № 3937 срок действия установлен

с 01.01 1981 г.
до 01.01. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения хрома (при массовой доле его от 0,15 до 0,9%).

Метод основан на окислении хрома (III) до хрома (VI) надсерноокислым аммонием в серноокислой среде в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора, восстановлении хрома (VI) избыточным количеством соли Мора и определении избытка железа (II) потенциметрическим титрованием раствором двуххромовокислого калия или раствором марганцовокислого калия с визуальным установлением конца титрования.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 23859.0—79.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Потенциометр ЛПМ-60 М или другой равноценный прибор.

Электрод платиновый ЭТПЛ-01м.

Электрод сравнения ртутносulfатный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 9 и 2 н. раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 5 г/л.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839—77.

Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 250 г/л.



Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, 0,05 н. и 0,1 н. растворы, готовят следующим образом: 19,6 или 39,2 г соли Мора растворяют в небольшом объеме серной кислоты, разбавленной 1 : 9, и переводят в мерную колбу вместимостью 1 л для получения соответственно 0,05 н. и 0,1 н. раствора и доливают до метки той же кислотой.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75, 0,05 н. и 0,1 н. растворы; готовят из фиксаля или следующим образом: 2,4518 г или 4,9037 г двуххромовокислого калия растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и доливают до метки водой, 1 мл 0,1 н. раствора соответствует 0,001734 г хрома, а 1 мл 0,05 н. раствора соответствует 0,000867 г хрома.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20478—75, 0,05 н. и 0,1 н. растворы готовят из фиксаля или следующим образом: 1,6 или 3,2 г марганцовокислого калия растворяют в стакане вместимостью 500 мл в 250 мл прокипяченной и охлажденной воды, дают отстояться и сливают декантацией в колбу вместимостью 1 л. В стакан снова приливают 250 мл воды, хорошо перемешивают, отстаивают и вновь декантируют раствор в ту же колбу. Раствор в колбе разбавляют до метки водой, перемешивают, переливают в склянку из темного стекла и оставляют стоять на 7—10 сут. в темном месте.

Установка титра раствора марганцовокислого калия. 0,2 г щавелевокислого натрия, высушенного при 100—105° С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, добавляют 100 мл горячей (80—90° С) воды, прибавляют 10 мл 2 н. раствора серной кислоты и титруют раствором марганцовокислого калия при постоянном перемешивании до появления слабо-розового окрашивания. Титрование вначале проводят медленно, не прибавляя последующей капли до тех пор, пока предыдущая полностью не обесцветилась.

Коэффициент поправки (K) раствора перманганата калия вычисляют по формуле

$$K = \frac{m}{V \cdot 0,0067002},$$

где V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, мл;

m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

0,0067002 — масса щавелевокислого натрия, соответствующая 1 мл точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, г.

Титр (T) раствора марганцовокислого калия вычисляют по формуле

$$T = 0,001734 \cdot K,$$

где K — коэффициент поправки;

0,001734 — титр точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия по хрому.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску бронзы массой 2 г помещают в платиновую чашку, добавляют 2—3 мл фтористоводородной кислоты; 20 мл азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения стенки ополаскивают водой, прибавляют 20 мл серной кислоты, разбавленной 1 : 1, и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки чашки 3—5 мл воды и снова повторяют выпаривание до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 30—50 мл воды и растворяют при нагревании. Раствор помещают в стакан вместимостью 300 мл, разбавляют водой до 150 мл и выделяют медь электролизом при силе тока 1,5—2 А до обесцвечивания раствора.

Электролит переводят в коническую колбу вместимостью 500 мл ополаскивают стакан водой, раствор разбавляют водой до 300 мл и приливают 10 мл раствора азотнокислого серебра и 10 мл раствора надсерникового аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсерникового аммония, что определяется по прекращению выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки 0,05 н. раствор соли Мора при массовой доле хрома до 0,5% или 0,1 н.—при массовой доле хрома свыше 0,5% до перехода желтой окраски в зеленую и еще 10 мл в избыток. Избыток соли Мора титруют 0,05 или 0,1 н. раствором марганцовокислого калия до появления бледнофиолетового окрашивания.

При потенциометрическом титровании окисление хрома и все дальнейшие операции проводят в стакане. Избыток соли Мора титруют потенциометрически 0,05 или 0,1 н. раствором двуххромовокислого калия.

В обоих случаях в оттитрованный раствор прибавляют точно такое же количество соли Мора и снова титруют раствором марганцовокислого калия или двуххромового калия, как указано выше.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю хрома (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора двуххромовокислого или марганцовокислого калия, израсходованный на титрование общего количества соли Мора, мл;

V_1 — объем раствора двуххромовокислого или марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, мл;

T — титр раствора двуххромовокислого или марганцовокислого калия по хрому, г;

m — масса навески, г.

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения (Y) результатов анализа в процентах не должны превышать значений, рассчитанных по формуле

$$Y=0,005+0,05X,$$

где X — массовая доля хрома в сплаве, %.

Изменение № 1 ГОСТ 23859.3—79 Бронзы жаропрочные. Методы определения хрома

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.06.85 № 1801 срок введения установлен

с 01.01.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицы измерения: л на дм^3 , мл на см^3 .

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения хрома (при массовой доле его от 0,15 до 1,3 %) в жаропрочных медных сплавах по ГОСТ 24758—81».

Пункт 1.1 изложить в новой редакции: «1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—81. За результат анализа принимают среднее арифметическое трех параллельных определений».

Раздел 2. Третий абзац дополнить словами: «хлорсеребряный, насыщенный каломельный или вольфрамовый»;

шестой, тринадцатый абзацы. Заменить значения: 2 н. на 1 М;

десятый абзац. Заменить значения: 0,05 н. на 0,05 М (2 раза), 0,1 н. на 0,01 М (2 раза);

одиннадцатый абзац. Заменить значения: 0,05 н. на 0,017 М (2 раза), 0,1 н. на 0,034 М (2 раза);

двенадцатый абзац. Заменить значения: 0,05 н. на 0,01 М, 0,1 н. на 0,02 М;

Формулы. Экспликации. Заменить значение: 0,1 н. на 0,02 М (2 раза).

Раздел 3 изложить в новой редакции:

«3. Проведение анализа

3.1. При массовой доле хрома от 0,15 до 1,3 %.

Навески бронзы массой 2 г помещают в платиновую чашку, добавляют 2—3 см^3 фтористоводородной кислоты, 20 см^3 азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения стенки ополаскивают водой, прибавляют 30 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 30—50 см^3 воды и растворяют при нагревании. Раствор помещают в стакан вместимостью 300 см^3 , разбавляют водой до 150 см^3 и выделяют медь электролизом при силе тока 1,5—2 А до обесцвечивания раствора. Электролит переводят в коническую колбу вместимостью 500 см^3 , ополаскивают стакан водой, раствор разбавляют водой до 300 см^3 и промывают 10 см^3 раствора азотнокислого аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсерноокислого аммония, что определяется по прекращению выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки 0,05 М раствор соли Мора при массовой доле хрома до 0,5 % или 0,1 М при массовой доле хрома свыше 0,5 % до перехода желтой окраски в зеленую и еще 10 см^3 в избыток. Избыток соли Мора титруют 0,1 или 0,02 М раствором марганцевоокислого калия до появления бледно-фиолетового окрашивания.

При потенциметрическом титровании окисление хрома и все дальнейшие операции проводят в стакане. Избыток соли Мора титруют потенциметрически 0,017 или 0,034 М раствором двуххромовокислого калия.

При обоих вариантах индикации к оттитрованному раствору прибавляют объем раствора соли Мора, равный объему, добавленному при титровании пробы, и вновь титруют раствором марганцевоокислого калия или двуххромового калия, как указано выше.

3.2. При массовой доле хрома от 0,4 до 1,3 %.

Навеску бронзы массой 2 г помещают в платиновую чашку, добавляют 2—3 см³ фтористоводородной кислоты, 20 см³ азотной кислоты и растворяют при нагревании.

После растворения стенки чашки ополаскивают водой, прибавляют 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до появления белого дыма серной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки чашки 3—5 см³ воды и снова повторяют упаривание до появления белого дыма серной кислоты.

Остаток охлаждают, добавляют 30—50 см³ воды и растворяют при нагревании.

Раствор переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³, ополаскивают чашку водой, раствор разбавляют водой до 300 см³, приливают 10 см³ раствора азотнокислого серебра и 10 см³ раствора надсернокислого аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсернокислого аммония, что определяется по прекращению выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают, прибавляют из бюретки 0,1 М раствор соли Мора до перехода зеленовато-желтой окраски в светло-синюю и еще 10 см³ в избыток.

Избыток соли Мора титруют 0,02 М раствором марганцевокислого калия до появления фиолетового окрашивания.

При потенциметрическом титровании окисление хрома и все дальнейшие операции проводят в стакане. Избыток соли Мора титруют потенциметрически 0,034 М раствором двуххромовокислого калия.

При обоих вариантах индукции к оттитрованному раствору прибавляют объем раствора соли Мора, равный объему, добавленному при титровании пробы, и вновь титруют раствором марганцевокислого калия или двуххромового калия, как указано выше».

(ИУС № 9 1985 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 23859.3—79 Бронзы жаропрочные. Методы определения хрома

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 30.03.90 № 724

Дата введения 01.10.90

Наименование стандарта. Заменить слово: «метод» на «методы»; «method» на «methods».

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает титриметрический и фотометрический методы определения хрома (при массовой доле его от 0,15 до 1,3 %) в жаропрочных медных сплавах».

Пункт 1.1 изложить в новой редакции: «1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по ГОСТ 23859.1—79, разд. 1».

Стандарт дополнить абзацами (после разд. 1):

«Титриметрический метод определения хрома

Метод основан на окислении хрома (III) до хрома (IV) надсернистым аммонием в сернистой среде в присутствии азотнокислого серебра в качестве катализатора, восстановлении хрома (VI) избыточным количеством соли Мора и определении избытка железа (II) потенциометрическим титрованием раствором двуххромовокислого калия или раствором марганцевоокислого калия с визуальным установлением конца титрования».

Раздел 2. Седьмой абзац. Заменить значение: 5 г/дм³ на 0,6 г/дм³.

Раздел 2, пункт 4.1. Заменить слово: «титр» на «массовая концентрация».

Пункт 4.1. Формула. Экспликация. Заменить слова: «общего количества» на 10 см³.

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d=0,005+0,05X,$$

где X — массовая доля хрома, %».

Раздел 4 дополнить пунктами — 4.3—4.5:

«4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D=0,007+0,07X,$$

где X — массовая доля хрома, %.

4.4. Контроль точности результатов анализа проводится по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз или сопоставлением результатов, полученных атомно-абсорбционным методом, в соответствии с ГОСТ 25086—87.

4.5. Метод применяется при разногласиях в оценке качества жаропрочных бронз».

Стандарт дополнить разделами — 5—7:

«Фотометрический метод определения хрома

Метод основан на образовании хрома (VI) с дифенилкарбазидом окрашенного в фиолетовый цвет комплекса и измерении оптической плотности полученного раствора.

5. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 1:4.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 1497—84.

Смесь кислот: к 50 см³ воды добавляют 40 см³ серной кислоты и 40 см³ ортофосфорной кислоты.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 4 г/дм³.

Аммоний надсернистый по ГОСТ 20478—75, раствор 80 г/дм³.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75.

Спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 18300—87.

Дифенилкарбазид, раствор 1,5 г/дм³: 0,15 г реагента помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 15 см³ этилового спирта, оставляют на 5—10 мин, нагревают до растворения, доливают до метки водой и перемешивают.

Стандартные растворы хрома

Раствор А: 0,283 г двуххромовокислого калия, предварительно высушенного при 140—150 °С, растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, до метки доливают водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0002 г хрома.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00002 г хрома.

6. Проведение анализа

6.1. Навеску бронзы массой 0,25 г помещают в платиновую чашку, добавляют 10 см³ азотной кислоты, 1—2 см³ фтористоводородной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения раствор охлаждают, добавляют 5 см³ серной кислоты (1:1) и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты. Чашку охлаждают, растворяют соли в 30—40 см³ горячей воды при нагревании. Раствор переносят в стакан вместимостью 250—300 см³, добавляют 10 см³ прокипяченной азотной кислоты (1:1), доливают водой до 150 см³ и проводят электролиз, как указано в ГОСТ 23859.1—79.

При массовой доле хрома в бронзе до 0,4 % электролит выпаривают до объема 70—80 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и до метки доливают водой. При массовой доле хрома свыше 0,4 % электролит переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и до метки доливают водой. В зависимости от массовой доли хрома отбирают аликвотную часть раствора (см. таблицу) и помещают в стакан вместимостью 100 см³.

Массовая доля хрома, %	Объем раствора пробы, см ³	Объем аликвотной части раствора, см ³	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,15 до 0,2 включ.	100	20	0,05
Св. 0,2 » 0,4 »	100	10	0,025
» 0,4 » 0,8 »	250	10	0,01
» 0,8 » 1,3 »	250	5	0,005

Раствор выпаривают до выделения белого дыма серной кислоты, охлаждают, соли растворяют в 5 см³ воды. Затем добавляют 20 см³ смеси кислот, 1 см³ ра-

створа азотнокислого серебра, 5 см³ раствора надсернонокислого аммония, раствор нагревают и кипятят 3—5 мин до полного разложения надсернонокислого аммония.

Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют воды до объема 60 см³, 15 см³ раствора дифенилкарбазида, доливают водой до метки и перемешивают.

Сразу измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с желто-зеленым светофильтром или на спектрофотометре при 546 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см³. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

6.2. Построение градуировочного графика

В пять из шести стаканов вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ стандартного раствора Б хрома. Во все стаканы добавляют по 1 см³ серной кислоты (1:4) и дважды выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Соли растворяют в 5 см³ воды, добавляют по 20 см³ смеси кислот и далее поступают, как указано в п. 5.3.1.

В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий хрома.

7. Обработка результатов

7.1. Массовую долю хрома (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — массовая доля хрома, найденная по градуировочному графику, г;
 m — масса навески пробы, соответствующая аликвотной части раствора, г.

7.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0,01 + 0,06X,$$

где X — массовая доля хрома в сплаве, %.

7.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0,01 + 0,08X,$$

где X — массовая доля хрома в сплаве, %.

7.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз в соответствии с ГОСТ 25086—87».