

БРОНЗЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ

Методы определения хрома

ГОСТ
23859.3—79Bronze fire-resistance.
Methods for the determination of chromium

ОКСТУ 1709

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

с 01.01.81

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

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический и фотометрический методы определения хрома (при массовой доле его от 0,15 до 1,3 %) в жаропрочных медных сплавах.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по ГОСТ 23859.1—79, разд. 1.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

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 марганцовокислого калия с визуальным установлением конца титрования.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Потенциометр ЛПМ-60 М или другой равноценный прибор.

Электрод платиновый ЭТПЛ-01м.

Электрод сравнения ртутносulfатный, хлорсеребряный, насыщенный каломельный или вольфрамовый.

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 1 М раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 0,6 г/дм³.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839—77.

Аммоний надсернистый по ГОСТ 20478—75, раствор 250 г/дм³.Соль закиси железа и аммония двойная сернистая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, 0,05 М и 0,01 М 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 дм³ для получения соответственно 0,05 М и 0,01 М раствора и доливают до метки той же кислотой.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220—75, 0,017 и 0,034 М растворы; готовят из фиксаля или следующим образом: 2,4518 г или 4,9037 г двуххромовокислого калия растворяют в воде, раствор

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

Издание с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июне 1985 г., марте 1990 г.
(ИУС 9—85, 7—90).

переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доливают до метки водой, 1 см³ 0,034 М раствора соответствует 0,001734 г хрома, а 1 см³ 0,017 М раствора соответствует 0,000867 г хрома.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20478—75, 0,01 М и 0,02 М растворы готовят из фиксаля или следующим образом: 1,6 или 3,2 г марганцовокислого калия растворяют в стакане вместимостью 500 см³ в 250 см³ прокипяченной и охлажденной воды, дают отстояться и сливают декантацией в колбу вместимостью 1 дм³. В стакан снова приливают 250 см³ 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 массовой концентрации раствора марганцовокислого калия. 0,2 г щавелевокислого натрия, высушенного при 100—105 °С, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 100 см³ горячей (80—90°С) воды, прибавляют 10 см³ 1 М 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, см³;
 m — масса навески щавелевокислого натрия, г;
0,0067002 — масса щавелевокислого натрия, соответствующая 1 см³ точно 0,02 М раствора марганцовокислого калия, г.

Массовую концентрацию (T) раствора марганцовокислого калия вычисляют по формуле

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

где K — коэффициент поправки;
0,001734 — массовая концентрация точно 0,02 М раствора марганцовокислого калия по хрому.

Разд. 2. (Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

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 см³ фтористоводородной кислоты, 20 см³ азотной кислоты и растворяют при нагревании. После растворения стенки ополаскивают водой, прибавляют 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 30—50 см³ воды и растворяют при нагревании. Раствор помещают в стакан вместимостью 300 см³, разбавляют водой до 150 см³ и выделяют медь электролизом при силе тока 1,5—2 А до обесцвечивания раствора. Электролит переводят в коническую колбу вместимостью 500 см³, ополаскивают стакан водой, раствор разбавляют водой до 300 см³ и промывают 10 см³ раствора азотнокислого аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсернистого 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 см³ в избыток. Избыток соли Мора титруют 0,1 или 0,02 М раствором марганцовокислого калия до появления бледно-фиолетового окрашивания.

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

При обоих вариантах индикации к оттитрованному раствору прибавляют объем раствора соли Мора, равный объему, добавленному при титровании пробы, и вновь титруют раствором марганцовокислого калия или двухромового 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 надсернического аммония. Смесь кипятят до полного разрушения избытка надсернического 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 марганцовокислого 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 марганцовокислого калия или двуххромового калия, как указано выше.

Разд. 3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

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 10 см³ соли Мора, см³;

V_1 — объем раствора двуххромовокислого или марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора, см³;

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

m — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

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, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

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.

4.3—4.5. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

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 двухромовокислый 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 двухромовокислого 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.

Разд. 5. (Измененная редакция, Изм. № 2).

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

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

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.

Разд. 7. (Измененная редакция, Изм. № 2).