

НИОБИЙ

Методы определения вольфрама

Niobium. Methods for the determination
of tungsten

ГОСТ

18385.1—79

Взамен
ГОСТ 18385.6—73

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 мая 1979 г. № 1968 срок действия установлен

с 01.07. 1980 г.
до 01.07. 1985 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод (от 0,004 до 0,04%) и спектральный метод определения вольфрама (от 0,002 до 0,05%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18385.0—79.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

(при массовой доле вольфрама от 0,004 до 0,04%)

Метод основан на разложении образца сплавлением навески с гидроокисью натрия, отделении вольфрама от основы обработкой плава водой, экстракции комплексного соединения вольфрама с дитиолом амилацетатом (или хлороформом) и измерении оптической плотности экстракта.

Влияние десятикратного весового избытка молибдена подавляется введением избытка восстановителя — треххлористого титана.

Массовую долю вольфрама и молибдена можно определять из разных аликвотных частей одного раствора испытуемого образца.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-60 или аналогичный ему прибор.

Печь муфельная с терморегулятором на температуру 800—850°C.

Тигли никелевые.

Весы аналитические.

Вольфрама трехокись, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч. и 10%-ный раствор.

Микробюретка.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч.

Пипетка с поршнем.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Суспензия цинк-дителиола; готовят следующим образом: 0,1 г цинк-дителиола растирают в фарфоровой ступке с минимальным количеством спирта и разбавляют тем же спиртом до 25 мл. Перед применением суспензию взбалтывают.

Титан треххлористый, 15%-ный раствор: 0,5 г титана, содержащего не менее 99,9% титана, растворяют при нагревании в 10 мл соляной кислоты в стакане вместимостью 25—50 мл, покрытом часовым стеклом. Первоначальный объем 10 мл постоянно поддерживают добавлением соляной кислоты. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой не более 3 сут.

Амилацетат, х. ч.

Хлороформ.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. Приготовление стандартного раствора вольфрама и раствора А

Стандартный раствор. 0,126 г трехоксида вольфрама растворяют в нескольких миллилитрах 10%-ного раствора гидроксида натрия; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг вольфрама.

Раствор А. 10 мл стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем водой до метки.

1 мл раствора А содержит 0,01 мг вольфрама.

2.2.2. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью 50 мл приливают 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл раствора А, доливают водой до 15 мл, прибавляют 15 мл соляной кислоты и перемешивают. Приливают 8—10 капель раствора треххлористого титана (появление фиолетового окрашивания) и нагревают до кипения. Растворы слегка охлаждают, приливают 1 мл суспензии цинк-дителиола и переводят в цилиндры со стеклянной пробкой вместимостью 50—60 мл. Ци-

цилиндры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 мл амилацетата (или хлороформа), взбалтывают 1 мин и после расслаивания фаз водную фазу отбрасывают.

Полученные экстракты последовательно переводят в сухую кювету фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 5—10 мм, а при массе вольфрама в растворе более 24 мкг — в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм. Кювету покрывают крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта, как указано в ГОСТ 18385.0—79 при длине волны 660 нм со светофильтром № 6. В качестве нулевого раствора применяют воду.

2.3. Проведение анализа

0,3—0,5 г стружки ниобия (при массовой доле вольфрама до 0,02% берут 0,5 г, свыше 0,02% — 0,3 г) помещают в никелевый тигель, где предварительно расплавлен на электроплитке 1 г гидроокиси натрия, добавляют еще 3 г гидроокиси натрия, тигель помещают в холодный муфель, доводят температуру до 800—850°C и сплавляют до получения однородного плава. Тигель с расплавом охлаждают и обрабатывают при кипячении 60 мл воды в стакане вместимостью 150—200 мл.

После охлаждения раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют для отстаивания осадка. Отбирают 10—15 мл прозрачного раствора в стакан вместимостью 50—70 мл, разбавляют водой до 15 мл, приливают 15 мл соляной кислоты и перемешивают. Прибавляют 1,5 мл свежеприготовленного раствора треххлористого титана, оставляют на 10 мин при перемешивании и нагревают до кипения. Раствор слегка охлаждают, приливают 1 мл суспензии цинкдитиола и переводят в цилиндр вместимостью 50—70 мл со стеклянной пробкой. Цилиндры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 мл амилацетата (или хлороформа), используя тот экстрагент, который применялся при приготовлении растворов (см. п. 2.2.2), и взбалтывают 1 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают, а экстракт переводят в сухую кювету и измеряют оптическую плотность (п. 2.2.2).

Одновременно с анализом в тех же условиях проводят два параллельных контрольных опыта для внесения в результат анализа соответствующей поправки.

Оптическая плотность раствора контрольного опыта не должна превышать 0,01. Из значения оптической плотности анализи-

руемого раствора вычитают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу вольфрама в растворе пробы находят по градуировочному графику.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю вольфрама в пробе (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m \cdot 100 \cdot 100}{m_1 \cdot V \cdot 1000 \cdot 1000},$$

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

V — объем аликвотной части, мл;

m_1 — масса навески, г.

Разность результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

| Массовая доля вольфрама, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|----------------------------|---------------------------------------|
| 0,004 | 0,001 |
| 0,01 | 0,002 |
| 0,02 | 0,003 |
| 0,04 | 0,005 |

2.4.2. Проверка правильности результатов

Правильность результатов анализа контролируют методом добавок. В три никелевых тигля помещают по 1 мл стандартного раствора (по 0,1 мг вольфрама) и выпаривают досуха при осторожном нагревании. В каждый тигель добавляют по 1 г гидроокиси натрия, нагревают до расплавления и вводят 0,5 г ниобия, массовая доля вольфрама в котором составляет около 0,02%. Добавляют в тигли по 3 г гидроокиси натрия, помещают в муфель и далее анализируют по пп. 2.3; 2.4.

За результат анализа образца с добавкой принимают среднее арифметическое из полученных трех результатов единичных определений. Найденное значение добавки — разность между результатами анализа образца с добавкой и первоначально полученным результатом анализа того же образца без добавки — должна быть в пределах $0,02 \pm 0,0025\%$.

Если найденное значение добавки выходит за указанные пределы, то контроль правильности результатов повторяют, увели-

чивая число навесок до шести и получая результат анализа образца с добавкой как среднее арифметическое шести результатов единичных определений.

Найденное при этом значение добавки должно быть $0,02 \pm 0,0021\%$.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА (от 0,002 до 0,05%)

Метод основан на зависимости интенсивности спектральной линии вольфрама от его массовой доли в образце при возбуждении спектра в дуге постоянного тока.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм (комплектная установка с универсальным штативом и с трехлинзовым конденсором).

Источник постоянного тока, обеспечивающий напряжение не менее 260 В и силу тока 20 А.

Печь муфельная с терморегулятором на температуру 800—850°C.

Микрофотометр МФ-2 или аналогичный ему прибор.

Чашки платиновые, кварцевые или алундовые.

Весы аналитические.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичного типа.

Приспособления для заточки графитовых электродов.

Ступка и пестик ниобиевые или агатовые.

Ступка плексигласовая.

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм с углублением диаметром 4 мм и глубиной 3 мм (нижние).

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, заточенные на конус с площадкой диаметром 1 мм (верхние).

Пластинки фотографические 9×12 см тип II или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий.

Серебро хлористое, х. ч.

Калий сернокислый, х. ч.

Вольфрама трехокись, ч.

Ниобия пятиокись, спектрально чистая.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Проявитель по ГОСТ 10691.1—73.

Фиксаж. 300 г серноватистоокислого натрия и 20 г хлористого аммония по ГОСТ 3773—72 растворяют соответственно в 700 и 200 мл воды, сливают полученные растворы вместе и доводят объем водой до 1 л.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. *Приготовление основного образца сравнения (ООС), содержащего 1% вольфрама и 1% молибдена (в расчете на массовую долю вольфрама и молибдена в смеси металлических ниобия, вольфрама и молибдена) на основе пятиоксида ниобия.*

2,8038 г пятиоксида ниобия, 0,0252 г окиси вольфрама и 0,0300 г окиси молибдена перетирают в ниобиевой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч. Смесь просушивают под инфракрасной лампой до постоянной массы.

3.2.2. *Приготовление образцов сравнения*

Образцы сравнения (ОС) готовят из основного образца сравнения последовательным разбавлением пятиокисью ниобия, не содержащей вольфрама и молибдена, перетиранием смеси в плексигласовой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч и просушиванием под инфракрасной лампой до постоянной массы.

Массовая доля вольфрама и молибдена в образцах сравнения (в процентах, в расчете на содержание металла в смеси металлов при массе смеси металлов 2 г) и вводимые в смесь навески пятиоксида ниобия и разбавляемого образца указаны в табл. 2.

Таблица 2

| Обозначение образца сравнения | Массовая доля каждой из примесей, % (вольфрама и молибдена) | Масса навесок, г | |
|-------------------------------|---|-------------------|---|
| | | пятиоксида ниобия | разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение) |
| ОС1 | 0,05 | 2,7180 | 0,1430(ООС) |
| ОС2 | 0,2 | 1,7166 | 1,1444(ОС1) |
| ОС3 | 0,01 | 1,4305 | 1,4305(ОС2) |
| ОС4 | 0,005 | 1,4305 | 1,4305(ОС3) |
| ОС5 | 0,002 | 1,7166 | 1,1444(ОС4) |

Образцы сравнения хранят в полиэтиленовых банках с крышками.

3.2.3. *Приготовление буферной смеси*

Буферную смесь готовят перетиранием в ступке смеси, состоящей из 70% хлористого серебра и 30% сернокислого калия. Полученную смесь хранят в полиэтиленовой светонепроницаемой банке с крышкой из полиэтилена.

3.3. Проведение анализа

0,5 г стружки ниобия промывают соляной кислотой в стеклянном стакане при нагревании. Кислоту сливают, промывают стружку дистиллированной водой и спиртом. Промытую стружку помещают в платиновую чашку и прокалывают в муфеле до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 800°C. Из 1 г ниобия должно получиться 1,430 г пятиоксида ниобия. Полу-

навеску 200 мг и перетирают в плексигласовой ступке с 100 мг буферной смеси. Подготовленную пробу плотно набивают в углубления трех нижних электродов. Избыток материала, выступающий выше верхней кромки электрода, счищают шпателем. Индекс шкалы длин волн спектрографа устанавливают так, чтобы участок спектра 430 нм оказался в середине спектрограммы. Электрод с образцом устанавливают в электрододержатель штатива и между этим и верхним электродом зажигают дугу постоянного тока. Ток дуги поддерживают равным $15 \pm 0,5$ А. Межеlectродное расстояние 3 мм. Экспозиция 30 с.

Те же операции, за исключением перевода в пятиокись, выполняют с каждым из рабочих образцов сравнения.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. В каждой из спектрограмм фотометрированием находят почернения аналитических линий вольфрама ($S_{л+ф}$) и фона (рядом с линиями) $S_{ф}$, вычисляют разность почернений $\Delta S = S_{л+ф} - S_{ф}$. По трем значениям $\Delta S_1, \Delta S_2, \Delta S_3$, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое значение $\overline{\Delta S}$.

Используемые аналитические линии и области спектра для измерения фона приведены в табл. 3.

Таблица 3

| Определяемый элемент | Диапазон определяемых концентраций, % | Аналитическая линия, длина волны, нм | Фон спектра, область длин волн, нм, не более |
|----------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| Вольфрам | 0,002—0,01 | 429,46 | 429,46 |
| Вольфрам | 0,01—0,05 | 426,94 | 426,94 |

По результатам фотометрирования спектров образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\lg C - \overline{\Delta S}$, где $\lg C$ — логарифм массовой доли вольфрама в образце сравнения. Массовую долю вольфрама в анализируемом образце находят по результатам фотометрирования трех спектров анализируемого образца при помощи градуировочного графика.

Разность наибольшего и наименьшего из результатов трех параллельных определений не должна превышать абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

| Массовая доля вольфрама, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|----------------------------|---------------------------------------|
| 0,002 | 0,001 |
| 0,01 | 0,004 |
| 0,05 | 0,015 |

3.4.2. Проверка правильности результатов

Для проверки правильности результатов анализа один из образцов проверяемой серии переводят в пятиокись по п. 3.3. К 0,5 г пятиокиси добавляют 0,5 г второго образца сравнения (для первоначально найденной массовой доли вольфрама около 0,01% или меньшей, чем 0,01%) или 0,5 г первого образца сравнения (для массовой доли вольфрама в пробе 0,01—0,03%). Смесь тщательно перетирают в плексигласовой ступке под слоем спирта, высушивают под инфракрасной лампой и анализируют по пп. 3.3; 3.4.

Анализы правильны, если в первой смеси образца и добавки, за вычетом половины первоначально найденного содержания в образце, получено среднее значение $0,01 \pm 0,003\%$, а во второй смеси $0,025 \pm 0,005\%$ вольфрама.

Если результаты выходят за указанные пределы, то контроль правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные средние значения должны быть: для первой смеси $0,01 \pm 0,002\%$, для второй смеси $0,025 \pm 0,004\%$.

3.5. Проверка значения контрольного опыта

Для проверки значения контрольного опыта в углубление шести графитовых электродов, предварительно обожженных в течение 5 с в дуге постоянного тока $10 \pm 0,5$ А, помещают пятиокись ниобия или буферную смесь и фотографируют спектры по п. 3.3. В полученных спектрограммах фотометрируют плотности почернения аналитических линий вольфрама (см. табл. 3). Разность почернения ($S_{л+ф} - S_{ф}$) не должна превышать 0,02 единицы почернения.

Изменение № 1 ГОСТ 18385.1—79 Ниобий. Методы определения вольфрама
Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 11.10.84
№ 3561 срок введения установлен

с 01.03.85

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицы измерения: мл на см³, л на дм³.

Пункты 2.4.1, 3.4.1 дополнить абзацем: «Абсолютные допускаемые расхождения промежуточных массовых долей вольфрама рассчитывают методом линейной интерполяции».

Пункт 2.4.2. Последний абзац. Заменить значение: $0,02 \pm 0,0021$ % на $(0,0200 \pm 0,0021)$ %.

Пункт 3.4.2. Второй абзац. Заменить значение: $0,01 \pm 0,003$ % на $(0,010 \pm 0,003)$ %;

третий абзац. Заменить значение: $0,01 \pm 0,002$ % на $(0,010 \pm 0,002)$ %.

(ИУС № 1 1985 г.)

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения вольфрама от 0,004 до 0,04 %».

Пункты 2.1, 2.2.1, 2.2.2 изложить в новой редакции:

«2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-60 или аналогичного типа.

Печь муфельная.

Тигли никелевые.

Весы аналитические.

Микробюретка.

Воронки делительные вместимостью 50 см³.

Пипетка с поршнем.

Цилиндры вместимостью 50—100 см³.

Колбы мерные вместимостью 25, 100, 1000 см³.

Стаканы вместимостью 50, 100, 250 см³.

Вольфрама (VI) окись.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77 и раствор с массовой долей 10 %.

Раствор: навеску гидроокиси натрия массой 100 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки водой.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Титан металлический по ГОСТ 19807—74 марки БТ1—00.

Вода дистиллированная.

Цинк-дителиол.

Суспензия цинк-дителиола: навеску цинк-дителиола массой 0,1 г растирают в фарфоровой ступке с минимальным количеством спирта и разбавляют тем же спиртом до 25 см³. Перед применением суспензию взбалтывают.

Титан треххлористый, раствор с массовой долей 15 %: навеску титана массой 0,5 г с содержанием основного вещества не менее 99,5 % растворяют при нагревании в 10 см³ соляной кислоты в стакане вместимостью 25—50 см³, покрытом часовым стеклом. Первоначальный объем 10 см³ постоянно поддерживают

добавлением соляной кислоты. Раствор хранят в темной склянке, с притертой пробкой не более 3 сут.

Амиловый эфир уксусной кислоты (амилацетат).

Хлороформ по ГОСТ 20015—88.

2.2.1. *Приготовление стандартных растворов вольфрама*

Раствор вольфрама (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ вольфрама: навеску окиси вольфрама массой 0,126 г, прокаленной до постоянной массы при 600—700 °С, растворяют в нескольких кубических сантиметрах 10 %-ного раствора гидроокиси натрия; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят водой до метки.

Раствор вольфрама (рабочий), содержащий 0,01 мг/см³ вольфрама, готовят разбавлением запасного раствора водой в 10 раз в день употребления.

2.2.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью 50 см³ приливают 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ рабочего стандартного раствора вольфрама, что соответствует 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15; 20; 30; 40 и 50 мкг вольфрама, доливают водой до 15 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты и перемешивают. Приливают 8—10 капель

раствора треххлористого титана (появление фиолетового окрашивания) и нагревают до кипения. Растворы слегка охлаждают, приливают 1 см³ суспензии цинк-дитиола и переводят в цилиндры со стеклянной пробкой вместимостью 50—100 см³. Цилиндры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, переводят в делительную воронку вместимостью 50 см³, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 см³ амилацетата (или хлороформа), взбалтывают 1 мин и после расслаивания отбрасывают водную фазу.

Полученные экстракты последовательно переводят в сухую кювету фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм (при массе вольфрама в фотометрируемом экстракте более 20 мкг) или 10 мм (при массе вольфрама менее 20 мкг). Кювету покрывают крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта на фотоэлектроколориметре, используя светофильтр с максимумом пропускания при длине волны 660 нм по отношению к воде.

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

Раздел 3 исключить.

(ИУС № 3 1990 г.)