УДК 669.715.543.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ

Методы определения молибдена

Titanium alloys.
Methods for the determination of molybdenum

ГОСТ 19863.8—91

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле от 0,01 до 15,0%), атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,05 до 15,0%) и дифференциальный фотометрический (при массовой доле от 28 до 36%) методы определения молибдена.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

1.1.1. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси растворов серной и борофтористоводородной кислот или в растворе серной кислоты, восстановлении шестивалентного молибдена унитиолом до пятивалентного, образовании в растворе соляной кислоты 1,5—2,0 моль/дм^3 окрашенного в желтый цвет комплексного соединения молибдена с унитиолом и измерении оптической плотности раствора при длине волны 370 нм.

Определению мешают палладий, рений и медь. Мешающее влияние меди при соотношении меди и молибдена 1 : 1, но при массовой доле меди не более 0,5% устраняют введением тиомочевины.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

gost.e-ecolog.ru

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, растворы 1 : 2 и 7 : 93.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1 : 1 и 1 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1 : 1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол), раствор 50 г/дм³ (пригоден для работы в течение двух месяцев при хранении в темном месте в склянке с притертой пробкой).

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Молибден высокой чистоты по ТУ 48-19-69, содержащий не менее 99,5% молибдена.

Стандартный раствор молибдена: 0,1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ раствора азотной кислоты и нагревают до полного растворения. К раствору приливают 20 см³ раствора серной кислоты 1 : 2, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 см³ воды, перемешивают и снова выпаривают до появления густых белых паров. К охлажденному остатку приливают 100 см³ раствора серной кислоты 7 : 93, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г молибдена.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 1 г в соответствии с табл. 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 2, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и умеренно нагревают до полного растворения.

Навеску пробы массой 0,5 или 0,25 г в соответствии с табл. 1 растворяют в 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 2 при нагревании.

В раствор добавляют по каплям азотную кислоту до исчезновения фиолетовой окраски, 2—3 капли в избыток, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 2—3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, осторожно приливают 50 см³ воды и кипятят в течение 1—2 мин.

При наличии в сплаве хрома операцию выпаривания и кипячения повторяют.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью в соответствии с табл. 1, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Масса навески пробы, г	Вместимость мерной колбы, см³	Объем аликвотной части, см³	Длина кюветы, мм
От 0,01 до 0,1 включ.	1	100	10	50
Св. 0,1 » 0,5 »	0,5	100	5	50
» 0,5 » 1,0 »	0,5	250	10	10
» 1,0 » 4,0 »	0,5	250	5	10
» 4,0 » 10,0 »	0,5	250	2,5	10
» 10,0 » 15,0 »	0,25	250	2,0	10

2.3.2. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 15 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 5 см³ раствора унитиола, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.3. При наличии в сплаве меди к аликвотной части раствора в мерной колбе вместимостью 50 см³ приливают 15 см³ раствора тиомочевины, выдерживают 10 мин, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 3 см³ раствора унитиола, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.4. Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин, но не позднее чем через 50 мин при длине волны 370 нм в кюветах с толщиной фотометрируемого слоя в соответствии с табл. 1. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта со всеми используемыми в анализе реактивами.

2.3.5. Массовую долю молибдена вычисляют по градуировочному графику.

2.3.6. *Построение градуировочного графика*

2.3.6.1. При массовой доле молибдена от 0,01 до 0,5%

В девять мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 5 см³ или по 10 см³ раствора контрольного опыта, в восемь из них отмеряют 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001; 0,00012; 0,00014 г молибдена, и продолжают по пп. 2.3.2 и 2.3.4.

2.3.6.2. При массовой доле молибдена от 0,5 до 15,0%

В десять мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 5 см³ раствора контрольного опыта, в девять из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006; 0,0007, 0,0008 г молибдена, приливают по 15 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1 и продолжают по пп. 2.3.2 и 2.3.4.

Растворами сравнения служат растворы, в которые не введен молибден.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам молибдена строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \qquad (1)$$

где m — масса молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса пробы в соответствующей аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,007
Св. 0,030 » 0,060 »	0,007	0,009
» 0,06 » 0,15 »	0,01	0,02
» 0,15 » 0,30 »	0,02	0,03
» 0,30 » 0,60 »	0,03	0,04
» 0,60 » 1,50 »	0,06	0,07
» 1,50 » 3,00 »	0,08	0,10
» 3,00 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,00 » 10,00 »	0,25	0,30
» 10,0 » 15,0 »	0,3	0,4

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и борофтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции молибдена при длине волны 313,3 нм в пламени ацетилен — закись азота.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для молибдена.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и растворы 2 : 1, 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759, раствор 100 г/дм³.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм³.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Растворы титана.

Раствор А, 20 г/дм³: 4 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 160 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 8 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б, 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 80 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 4 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор В, 4 г/дм³: 0,4 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 80 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 4 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Молибден высокой чистоты по ТУ 48-19-69, содержащий не менее 99,5% молибдена.

Стандартные растворы молибдена

Раствор А: 0,5 г молибдена помещают в стакан вместимостью 150 см³, приливают 20 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески раствор выпаривают до сухих солей, добавляют 20 см³ воды и вновь выпаривают до сухих солей. Операцию удаления окислов азота повторяют. Сухой остаток растворяют в 100 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1 при умеренном нагревании, раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят содер-

жимое стакана в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г молибдена.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0002 г молибдена.

Раствор В: 2,5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,000025 г молибдена.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой в соответствии с табл. 3 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании.

Таблица 3

Массовая доля молибдена, %	Масса навески пробы, г
От 0,05 до 1,0 включ.	0,5
Св. 1,0 » 5,0 »	0,25
» 5,0 » 15,0 »	0,1

После растворения пробы добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 5 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 25 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле молибдена от 0,05 до 0,25 % раствор после охлаждения до комнатной температуры переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 10 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 3.3.1.

3.3.3. *Построение градуировочного графика*

3.3.3.1. При массовой доле молибдена от 0,05 до 0,25%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по по 25 см³ раствора титана А, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000025; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,000125 г молибдена.

3.3.3.2. При массовой доле молибдена от 0,25 до 1,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 10 см³ раствора титана А, в пять из них отмеряют 2,0; 4,0; 6,0; 8,0;

10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016; 0,002 г молибдена.

3.3.3.3. При массовой доле молибдена свыше 1,0 до 5,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 10 см³ раствора титана Б, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 г молибдена.

3.3.3.4. При массовой доле молибдена свыше 5,0 до 10,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают по 10 см³ раствора титана В, в пять из них отмеряют 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,002; 0,0025; 0,003; 0,0035; 0,004 г молибдена.

3.3.3.5. При массовой доле молибдена свыше 10,0 до 15,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают по 10 см³ раствора титана В, в пять из них отмеряют 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,004; 0,0045; 0,005; 0,0055; 0,006 г молибдена.

3.3.3.6. К растворам в колбах (см. пп. 3.3.3.1; 3.3.3.2, 3.3.3.3; 3.3.3.4; 3.3.3.5) добавляют по 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, по 10 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота и измеряют атомную абсорбцию молибдена при длине волны 313,3 нм.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массовым концентрациям молибдена строят градуировочный график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация молибдена, г/см³».

Массовую концентрацию молибдена в растворе пробы и растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю молибдена (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \qquad (2)$$

где C_1 — массовая концентрация молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — массовая концентрация молибдена в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,05	0,10
» 1,00 » 2,50 »	0,10	0,15
» 2,50 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,00 » 10,00 »	0,25	0,30
» 10,0 » 15,0 »	0,3	0,4

4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси азотной и борофтористоводородной кислот, образовании в растворе соляной кислоты 3 моль/дм³ оранжевого комплекса пятивалентного молибдена с роданистым аммонием и измерении оптической плотности раствора при длине волны 460 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, раствор 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³, раствор 1 : 1.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, раствор 1 : 3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 500 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор 20 г/дм³.

Молибден высокой чистоты по ТУ 48—19—69, содержащий не менее 99,5% молибдена.

Стандартный раствор молибдена: 1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ пероксида водорода и умеренно нагревают до растворения. К раствору приливают 10 см³ аммиака и кипятят при слабом нагревании до обесцвечивания. Операцию кипячения с аммиаком повторяют два раза.

Стенки колбы обмывают 30 см³ воды, раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г молибдена.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10—15 см³ раствора азотной кислоты, добавляют по каплям 2 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при слабом нагревании.

К раствору приливают 60 см³ раствора серной кислоты, нагревают до выделения густых белых паров серной кислоты и продолжают нагревание в течение 3 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, по стенкам колбы осторожно приливают небольшими порциями 50 см³ воды, снова охлаждают раствор до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Аликвотную часть раствора 4,0 см³, содержащую от 1,1 до 1,5 мг молибдена, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 25 см³ раствора соляной кислоты, 1,5 см³ раствора сернокислой меди, 15 см³ раствора тиомочевины и перемешивают. Через 10 мин приливают 2 см³ раствора роданистого аммония, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 460 нм в кюветах с толщиной фотометрируемого слоя 5 мм, имеющих строго одинаковую рабочую длину.

Раствором сравнения служит раствор, содержащий 1,1 мг молибдена в 50 см³, который готовят по п. 4.3.4.

Массовую долю молибдена рассчитывают по градуировочному графику.

4.3.4. *Построение градуировочного графика*

В пять мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеряют 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 мг молибдена, приливают по 25 см³ раствора соляной кислоты и далее продолжают по пп. 4.3.2 и 4.3.3.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам молибдена строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю молибдена (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \qquad (3)$$

где m — масса молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса пробы в аликвотной части раствора, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения не должны превышать: результатов параллельных определений 0,5%; результатов анализа — 0,6%.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством авиационной промышленности СССР

   РАЗРАБОТЧИКИ

   В. Г. Давыдов, д-р техн. наук; **В. А. Мошкин**, канд. техн. наук; **Г. И. Фридман**, канд. техн. наук; **Л. А. Тенякова**; **М. Н. Горлова**, канд. хим. наук; **А. И. Королева**; **Л. В. Антоненко**; **О. Л. Скорская**, канд. хим. наук

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 5.05.91 № 625

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 19863.8—80**

4. **Периодичность проверки — 5 лет**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3118—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 3759—75	3.2
ГОСТ 3760—79	4.2
ГОСТ 4165—78	4.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 4.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 5456—79	3.2
ГОСТ 5457—75	3.2
ГОСТ 6344—73	2.2; 4.2
ГОСТ 9656—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 10929—76	4.2
ГОСТ 17746—79	3.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ГОСТ 27067—86	4.2
ТУ 48—19—69—80	2.2; 3.2; 4.2

gost.e-ecolog.ru