МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Издание официальное

БЗ 9—98

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15'295—198 : 546.77.06 : 006.354 Группа В19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФЕРРОТИТАН

Методы определения молибдена

Ferrotitanium.
Method for determination of molybdenum

ГОСТ 14250.9—80*

Взамен ГОСТ 14250.9—69

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 17 марта 1980 г. № 1172 дата введения установлена

с 01.07.80

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

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения молибдена (при массовой доле от 0,02 до 3,0 %) в ферротитане.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4525—84.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—86.

1а. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1а.1. Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданистым аммонием в сернокислом растворе. В качестве восстановителя применяют раствор тиомочевины. Сопутствующие элементы отделяют в виде гидроокисей.

Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют на спектрофотометре в области светопропускания 460—475 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 440—480 нм.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр любого типа.

Муфельная печь любого типа с температурой нагрева (1100 ± 25) °С.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1 : 1 и 1 : 2.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

* *Переиздание (декабрь 1998 г) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в апреле 1985 г., ноябре 1990 г. (ИУС 7—85, 1—91)*

© Издательство стандартов, 1980
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76;

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Ванадия пятиокись, раствор: 1,79 г пятиокиси ванадия помещают в стакан вместимостью 500 см^3 и растворяют в 200 см^3 раствора серной кислоты 1 : 1, затем приливают 5 см^3 азотной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Раствор в стакане разбавляют водой до 400 см^3, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,001 г ванадия.

Железо металлическое восстановленное.

Титан электролитический.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, раствор с концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм^3: 20 г соли растворяют в 300 см^3 воды, приливают 50 см^3 серной кислоты, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм^3.

Аммоний лимоннокислый двузамещенный раствор с массовой концентрацией 300 г/дм^3.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм^3.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм^3.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Аммоний молибденовокислый, стандартные растворы А и Б.

Раствор А: 1,84 г молибденовокислого аммония, предварительно перекристаллизованного из спиртового раствора, помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 стандартного раствора молибденовокислого аммония содержит 0,001 г молибдена.

Раствор Б: 100 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор готовят перед применением.

1 см^3 раствора содержит 0,0001 г молибдена.

Массовую концентрацию раствора молибденовокислого аммония устанавливают следующим образом: 25 см^3 стандартного раствора А помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 2 см^3 соляной кислоты, 25 см^3 раствора уксуснокислого аммония и доливают водой до объема 200 см^3.

Раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25 см^3 2 %-ного раствора уксуснокислого свинца. Содержимое стакана кипятят при перемешивании в течение 10—15 мин. Раствор с осадком выдерживают 12 ч, затем осадок переносят на два фильтра средней плотности и промывают 8—10 раз горячим раствором с массовой концентрацией 25 г/дм^3 азотнокислого аммония. Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при (500 ± 25) °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Массовую концентрацию раствора молибденовокислого аммония (T), выраженную в г/см^3 молибдена, вычисляют по формуле

$$T = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}2613}{V},$$

где m — масса осадка молибденовокислого свинца, г;

m_1 — масса осадка контрольного опыта, г;

0,2613 — коэффициент пересчета молибденовокислого свинца на молибден;

V — объем раствора молибденовокислого аммония, взятый для установки массовой концентрации, см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Массу навески лабораторной пробы, приготовленной в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито со стороной ячейки в свету 0,16 мм, в зависимости от массовой доли молибдена, определяют по табл. 1.

Массу навески помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 30 см³ раствора серной кислоты (1 : 2). После полного растворения приливают 5 см³ азотной кислоты и нагревают до появления паров серной кислоты. Содержимое колбы охлаждают, стенки обмывают водой и вновь нагревают до появления паров серной кислоты.

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора, см³	Масса молибдена в аликвотной части раствора, г
От 0,02 до 0,1	1,0	25	От 0,00002 до 0,00010
Св. 0,1 » 0,5	0,5	10	» 0,00002 » 0,00010
» 0,5 » 1,0	0,25	10	» 0,00005 » 0,00010
» 1,0 » 3,0	0,25	5	» 0,00005 » 0,000125

Раствор охлаждают, приливают 50—60 см³ воды, нагревают до растворения солей, отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на фильтр средней плотности и промывают горячей водой 6—8 раз. Фильтрат собирают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и сохраняют (основной раствор). Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 600—700 °С. Осадок в тигле смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты 1 : 1, 2—3 см³ раствора фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Остаток в тигле прокаливают при температуре 600—700 °С и сплавляют с 1 г пиросернокислого калия.

Плав растворяют в горячей воде, присоединяют к основному раствору и выпаривают до объема 50—60 см³. Затем к раствору в колбе приливают 15 см³ раствора соли Мора, нейтрализуют раствор гидроокисью натрия до начала выпадения гидроокисей металлов. Раствор тонкой струей вливают в колбу вместимостью 250 см³, содержащую 40 см³ нагретого до кипения раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 250 г/дм³ в течение 1 мин, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки, перемешивают и фильтруют в сухую колбу через фильтр средней плотности. Первые порции фильтрата отбрасывают.

В две мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают аликвотные части раствора, выбранные по табл. 1, приливают по 1 см³ раствора лимоннокислого аммония, по 35 см³ раствора серной кислоты 1 : 2, по 2 см³ раствора сернокислой меди и по 10 см³ раствора тиомочевины. Через 10 мин в первую колбу прибавляют 4 см³ раствора роданистого аммония. Затем растворы в колбах доливают до метки водой и перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора, раствора контрольного опыта и растворов для построения градуировочного графика на спектрофотометре в области светопропускания 460—475 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания 440—480 нм. Раствором сравнения служит раствор второй колбы, не содержащей раствора роданистого аммония.

3.2. Для построения градуировочного графика в конические колбы вместимостью по 250 см³ в зависимости от содержания в пробе молибдена поочередно отбирают:

0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0000; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008 и 0,0010 г молибдена — при массовой доле молибдена свыше 0,02 до 0,1 %;

0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0000; 0,0005; 0,0010; 0,0015; 0,0020 и 0,0025 г молибдена — при массовой доле молибдена свыше 0,1 до 0,5 %;

0,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 22,5 и 25 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0000; 0,00125; 0,00150; 0,00175; 0,00200; 0,00225 и 0,00250 г молибдена — при массовой доле молибдена свыше 0,5 до 1,0 %;

0,0; 2,5; 3,5; 4,5; 5,5, 6,5 и 7,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,0000; 0,0025; 0,0035; 0,0045; 0,0055; 0,0065; 0,0075 г молибдена — при массовой доле молибдена свыше 1,0 %.

Затем во все колбы помещают навески железа и титана и раствор пятиокиси ванадия в количествах, соответствующих содержанию их в анализируемой пробе ферротитана, по 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 2 и далее поступают, как указано в п. 3.1. Раствор, не содержащий

стандартного раствора молибдена, служит раствором контрольного опыта для построения градуировочного графика.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массовым долям молибдена строят градуировочный график.

3.1, 3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3.3, 3.4. **(Исключены. Изм. № № 1).**

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где m — масса молибдена, найденная по калибровочному графику, г;

m_1 — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли молибдена приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля молибдена, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемое расхождение, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 0,02 до 0,05 включ.	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
Св. 0,05 » 0,1 »	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01
» 0,1 » 0,2 »	0,02	0,03	0,02	0,03	0,01
» 0,2 » 0,5 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03
» 1,0 » 2,0 »	0,06	0,08	0,06	0,08	0,04
» 2,0 » 3,0 »	0,10	0,13	0,10	0,13	0,07

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси азотной и соляной кислот, распылении раствора в пламя закись азота-ацетилен и измерении атомной абсорбции молибдена при длине волны 313,3 нм.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорционный со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Железо треххлористое по ГОСТ 4147—74.

Железо металлическое.

Раствор железа: 12,5 г металлического железа или 60,5 г треххлористого железа растворяют в 100 см^3 раствора соляной кислоты и окисляют 4—6 каплями азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,025 г железа.

Титан металлический.

Раствор титана: 12,5 г титана растворяют при нагревании в 250 см^3 раствора соляной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,025 г титана.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, при необходимости перекристаллизованный.

Молибден металлический.

Стандартные растворы молибдена.

Раствор А: 0,5000 г молибдена в стакане вместимостью 250 см³ растворяют при слабом нагревании в 20 см³ соляной и 20 см³ азотной кислот. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г молибдена;

или 1,8400 г молибденовокислого аммония при слабом нагревании растворяют в воде. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора А, приготовленного из молибденовокислого аммония, содержит примерно 0,001 г молибдена.

Массовую концентрацию стандартного раствора А, приготовленного из молибденовокислого аммония, устанавливают по разд. 2.

Раствор Б: 20,0 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0002 г молибдена.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.3. Проведение анализа

5.3.1. Навеску ферротитана массой 0,5 г растворяют в зависимости от массовой доли кремния в пробе одним из двух способов.

Способ 1. При массовой доле кремния до 5 % навеску ферротитана помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 10 см³ раствора соляной кислоты и 5 см³ азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения пробы, затем добавляют 10 см³ раствора серной кислоты.

Способ 2. При массовой доле кремния свыше 5 % навеску ферротитана помещают в платиновую чашку, смачивают водой, добавляют 10 см³ фтористоводородной кислоты и небольшими порциями 5 см³ азотной кислоты. После прекращения бурной реакции раствор нагревают до растворения пробы, затем добавляют 10 см³ раствора серной кислоты.

Раствор, полученный способом 1 или 2, выпаривают до паров серной кислоты, выпаривание продолжают еще в течение 5 мин, затем раствор охлаждают, добавляют 50 см³ воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора хлористого аммония, доливают до метки водой и перемешивают (основной раствор). При необходимости раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

При массовой доле молибдена свыше 0,5 % из основного раствора отбирают аликвотную часть 20,0 см³, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 8 см³ раствора серной кислоты и 8 см³ раствора хлористого аммония, доливают до метки водой и перемешивают.

5.3.2. Для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена до 0,5 % в семь стаканов вместимостью по 250 см³ наливают по 2 см³ раствора железа и по 2 см³ раствора титана на каждые 10 % их содержания в навеске, добавляют по 5 см³ азотной и по 10 см³ раствора серной кислоты, затем в шесть стаканов добавляют 0,5; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 12,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,0010 и 0,0012 г молибдена.

При массовой доле молибдена свыше 0,5 % в семь стаканов вместимостью по 250 см³ наливают по 0,4 см³ раствора железа и по 0,4 см³ раствора титана на каждые 10 % их содержания в навеске пробы, по 1 см³ азотной, по 10 см³ раствора серной кислоты, затем в шесть стаканов добавляют 2,5; 5,0 и 7,5 см³ стандартного раствора Б, далее 2,0; 2,5 и 3,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,0020; 0,0025 и 0,0030 г молибдена.

Все растворы выпаривают до паров серной кислоты, выпаривание продолжают еще в течение 5 мин, затем растворы охлаждают, добавляют по 50 см³ воды и нагревают до растворения солей. После охлаждения растворы переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, добавляют по 10 см³ раствора хлористого аммония, доливают до метки водой и перемешивают.

5.3.3. Атомную абсорбцию молибдена измеряют в анализируемом растворе, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 313,3 нм в пламени закись азота-ацетилен.

Градуировочный график строят по результатам, полученным после вычитания значения атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор молибдена, из значений атомных абсорбций растворов, содержащих стандартный раствор, и соответствующим им массовым долям молибдена.

После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции анализируемого раствора находят концентрацию молибдена в растворе пробы по градуировочному графику.

5.4. Обработка результатов

5.4.1. Массовую долю молибдена (Мо) в процентах вычисляют по формуле

$$\text{Мо} = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация молибдена в анализируемом растворе или ее аликвотной части, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V — объем анализируемого раствора, см^3;

m — масса навески или ее части, соответствующей аликвотной части раствора, г.

5.1—5.3, 5.3.1—5.3.3, 5.4, 5.4.1. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

5.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерения массовой доли молибдена приведены в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

Редактор *Р.Г. Говердовская*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Н.Л. Шнайдер*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 16.02.99. Подписано в печать 18.03.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,80. Тираж 144 экз. С2278. Зак. 249.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru