УДК 669.293:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИОБИЙ

Спектральный метод определения кремния, титана и железа

Niobium. Spectral method for the determination of silicon, titanium and iron

ГОСТ 18385.2—79

Взамен ГОСТ 18385.3—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 спектральный метод определения кремния (от 0,003 до 0,03%), титана (от 0,003 до 0,1%) и железа (от 0,003 до 0,08%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ, ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

(при массовой доле кремния от 0.003 до 0,02%, титана от 0,003 до 0,01% и железа от 0,003 до 0,03%)

Метод основан на зависимости интенсивности спектральных линий кремния, титана и железа от их массовой доли в образце при возбуждении спектра в дуге переменного тока.

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф дифракционный ДФС-8 с решеткой 1200 штр/мм (комплектная установка с универсальным штативом) или аналогичный ему прибор.

Генератор дуговой ДГ-2 с дополнительным реостатом или аналогичный ему прибор.

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

Микрофотометр МФ-2 или аналогичный ему прибор.

Чашки платиновые.

Весы аналитические.

gost.e-ecolog.ru

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичного типа.

Приспособление для заточки графитовых электродов.

Ступка и пестик ниобиевые.

Ступка и пестик плексигласовые.

Электроды графитовые ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, заточенные до диаметра 3,6 мм (длина заточки 7 мм), с углублением в заточенной части диаметром 2 мм, глубиной 4 мм.

Порошок графитовый марки ОСЧ—7—4.

Пластинки фотографические 9×12 см типа УФШ для спектрального анализа или аналогичные им, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий.

Бокс из органического стекла для подготовки проб и образцов сравнения.

Ниобия пятиокись спектрально-чистая.

Железа окись по ГОСТ 4173—77, ч. д. а.

Титана двуокись, х. ч.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73, ч. д. а.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, х. ч.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Проявитель по ГОСТ 10691.1—73.

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

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. *Приготовление основного образца сравнения (ООС),* содержащего по 2% кремния и титана и 4% железа в расчете на смесь металлов.

1,3161 г пятиокиси ниобия, 0,428 г двуокиси кремния, 0,0334 г двуокиси титана и 0,0572 г окиси железа перетирают в ниобиевой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч. Смесь просушивают под инфракрасной лампой до постоянной массы.

2.2.2. *Приготовление образцов сравнения (ОС)*

Образцы сравнения готовят последовательным разбавлением основного образца сравнения, а затем каждого последующего образца пятиокисью ниобия.

Массовая доля каждой из определяемых примесей в образцах сравнения (в процентах, в расчете на содержание металла в смеси металлов) и вводимые в смесь навески пятиокиси ниобия и разбавляемого образца указаны в табл. 1.

Смеси перетирают в ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч и высушивают под инфракрасной лампой.

Образцы сравнения хранят в полиэтиленовых банках с крышками из полиэтилена.

Таблица 1

Обозначение рабочего образца сравнения	Массовая доля примеси, %		Массы навесок, г	
	кремний, титан	железо	пятиокиси ниобия	разбавляемого образца
ОС1	0,04	0,08	1,9343	0,0400(ООС)
ОС2	0,02	0,04	1,0000	1,0000(ОС1)
ОС3	0,01	0,02	1,0000	1,0000(ОС2)
ОС4	0,005	0,01	1,0000	1,0000(ОС3)
ОС5	0,0025	0,005	1,0000	1,0000(ОС4)
ОС6	0,00125	0,0025	1,00000	1,0000(ОС5)

2.2.3. Приготовление буферной смеси, содержащей 89% графитового порошка, 10% хлористого натрия и 1% окиси кобальта.

8,9 г графитового порошка и 1 г хлористого натрия помещают во фторопластовую чашку, добавляют 7 мл 5%-ного раствора азотнокислого кобальта (сухая смесь должна содержать 1% окиси кобальта), нагревают на плитке при 200—300°С до прекращения выделения окислов азота, перетирают в плексигласовой ступке в течение 1,5—2 ч и высушивают под инфракрасной лампой до постоянной массы.

2.3. 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 прокаливают в муфеле до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 800°С. Из 1 г ниобия должно получиться 1,43 г пятиокиси ниобия. Полученную пятиокись тщательно перемешивают, отбирают навеску массой 100 мг и перетирают в плексигласовой ступке с 100 мг буферной смеси. Подготовленные образцы набивают в углубления шести угольных электродов, предварительно обожженных в дуге переменного тока 10±0,5 А в течение 5 с. Электроды попарно устанавливают в электрододержатели штатива, зажигают между ними дугу переменного тока и фотографируют спектры каждой пары электродов на спектрографе, пользуясь трехлинзовой системой освещения щели. Индекс шкалы длин волн спектрографа устанавливают так, чтобы участок спектра около 290 нм оказался в середине спектрограммы. Ток дуги поддерживают равным 15±0,5 А. Межэлектродное расстояние 3 мм, экспозиция каждого спектра 60 с. Те же операции выполняют с образцами сравнения, спектры которых фотографируют на ту же фотопластинку. Спектр каждого анализируемого образца (или каждого образца сравнения) фотографируют три раза.

2.4. Обработка результатов

В каждой из полученных спектрограмм фотометрированием находят почернение аналитической линии примеси ($S_{ан}$) и линии

элемента сравнения ($S_{ср}$) (см. табл. 2) и вычисляют разности почернений $\Delta S = S_{ан} - S_{ср}$. По трем значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое значение ($\overline{\Delta S}$).

Таблица 2

Аналитическая линия определяемого элемента		Аналитическая линия элемента сравнения	
Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Кремний	288,16	Кобальт	288,65
Титан	307,86	Кобальт	307,94
Железо	302,11	Кобальт	302,64

По результатам фотометрирования спектров образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\lg C - \overline{\Delta S}$, где $\lg C$ — логарифм массовой доли определяемого элемента в образце сравнения.

Массовую долю кремния, титана и железа в образце ниобия находят по результатам фотометрирования спектров при помощи градуировочного графика.

Разность наибольшего и наименьшего из результатов трех параллельных определений не должна превышать величин абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
Кремний	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
	0,02	0,0060
Титан	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
Железо	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
	0,03	0,0080

2.5. Проверка правильности результатов

Анализируемый образец переводят в пятиокись ниобия по п. 2.4. К 0,5 г полученной пятиокиси ниобия добавляют 0,5 г второго образца сравнения (для первоначально найденной массовой доли кремния и железа в образце, равной 0,01% или меньшей, чем 0,01%) или 0,5 г третьего образца сравнения (для первоначально найденной массовой доли титана, равной 0,005% или меньшей, чем 0,005%). Смеси тщательно перетирают в плексигласовой ступке под слоем спирта, высушивают под инфракрасной лампой и анализ проводят по пп. 2.3; 2.4.

Анализы правильны, если в первой смеси анализируемого образца и добавки, за вычетом половины первоначально найденной массовой доли в образце, получено среднее значение 0,01±0,003% кремния и 0,02±0,004% железа, а во второй смеси 0,005±0,002% титана.

Если результаты выходят за указанные пределы, то проверку правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные средние значения должны быть для первой смеси 0,01±0,002% кремния и 0,02±0,003% железа, а для второй смеси 0,005±0,0015% титана.

2.6. Проверка значения контрольного опыта

Для проверки значения контрольного опыта в углубления шести графитовых электродов, предварительно обожженных в дуге переменного тока 10±0,5 А в течение 5 с, помещают пятиокись ниобия или буферную смесь и фотографируют спектры согласно п. 2.3. В полученных спектрограммах фотометрируют плотности почернений аналитических линий кремния, титана, железа и линий элемента сравнения кобальта (см. табл. 2). Разность почернения ($S_{л+ф} - S_ф$) не должна превышать 0,02 единиц почернения.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ, ТИТАНА И ЖЕЛЕЗА

(при массовой доле кремния, титана от 0,01 до 0,15% и железа от 0,01 до 0,1%)

Метод основан на зависимости интенсивности спектральной линии кремния, титана и железа от их массовой доли в образце ниобия при возбуждении спектра в дуге постоянного тока.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф кварцевый ИСП-30 (комплектная установка с универсальным штативом) или аналогичный ему прибор.

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

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

Микрофотометр МФ-2 или аналогичный ему прибор.

Чашки платиновые.

Весы аналитические.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичного типа.

Приспособление для заточки угольных электродов.

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, заточенные до диаметра 4 мм (длина заточки 10 мм), с углублением в заточенной части диаметром 2,4 мм и глубиной 1,5 мм (нижние).

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, заточенные до диаметра 4 мм на длину 10 мм (верхние).

Порошок графитовый ОСЧ—7—4.

Ступка с пестиком ниобиевая и плексигласовая.

Фотопластинки спектральные размером 9×12 см типа I или аналогичного типа, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий.

Ниобия пятиокись спектрально-чистая.

Железа окись по ГОСТ 4173—77, ч. д. а.

Титана двуокись.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73, ч. д. а.

Никеля закись по ГОСТ 17607—72, проверенная на отсутствие примесей кремния, титана и железа по п. 3.6.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Бокс из органического стекла для подготовки проб и образцов сравнения.

Проявитель по ГОСТ 10691.1—73.

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

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. *Приготовление основного образца сравнения (ООС),* содержащего по 2% кремния, титана и железа (в расчете на смесь металлов ниобия, кремния, титана и железа).

Навески 1,3447 г пятиокиси ниобия, 0,0428 г двуокиси кремния, 0,0334 г двуокиси титана и 0,0286 г окиси железа перетирают в ниобиевой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч. Перетертую смесь просушивают под инфракрасной лампой до постоянной массы.

3.2.2. *Приготовление образцов сравнения*

Готовят последовательным разбавлением основного образца сравнения ООС (см. п. 3.2.1), а затем каждого последующего образца пятиокисью ниобия.

Массовые доли каждой из определяемых примесей в образцах сравнения (в процентах, в расчете на содержание металла в смеси металлов) и вводимые в смесь навески пятиокиси ниобия и разбавляемого образца указаны в табл. 4.

Таблица 4

Обозначение рабочего образца сравнения	Массовая доля каждой из примесей, %	Массы навесок, г	
		пятиокиси ниобия	разбавляемого образца
ОС1	0,20	1,7976	0,2024(ООС)
ОС2	0,10	1,0000	1,0000(ОС1)
ОС3	0,05	1,0000	1,0000(ОС2)
ОС4	0,02	1,5000	0,5000(ОС3)
ОС5	0,01	1,0000	1,0000(ОС4)

Смеси перетирают в ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч и высушивают под инфракрасной лампой.

Образцы сравнения хранят в полиэтиленовых банках с крышками из полиэтилена.

3.2.3. Приготовление буферной смеси, состоящей из 50% графитового порошка и 50% закиси никеля.

5 г графитового порошка и 5 г закиси никеля перемешивают в ступке под слоем спирта в течение 1 ч и высушивают под инфракрасной лампой.

3.3. Проведение анализа

0,5 г стружки ниобия промывают соляной кислотой в стеклянном стакане при нагревании на плитке. Кислоту сливают, промывают стружку дистиллированной водой и спиртом. Промытую стружку помещают в платиновую чашку и прокаливают в муфеле до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 800°С. Из 1 г ниобия должно получиться 1,430 г пятиокиси ниобия. Полученную пятиокись тщательно перемешивают, отбирают от нее навеску массой 100 мг и перетирают в ступке с 100 мг буферной смеси. Подготовленную смесь набивают в углубления трех нижних электродов, предварительно обожженных в дуге постоянного тока при $10 \pm 0{,}5$ А. Электроды (верхний и нижний с образцом) устанавливают в электрододержатели штатива. Между электродами зажигают дугу постоянного тока и фотографируют спектры трех пар электродов на спектрографе, пользуясь трехлинзовой системой освещения щели.

Ток дуги поддерживают равным $14 \pm 0{,}5$ А. Межэлектродное расстояние 3 мм, экспозиция 60 с. Те же операции выполняют с образцами сравнения, спектры которых фотографируют на ту же фотопластинку.

3.4. Обработка результатов

В каждой из полученных спектрограмм фотометрированием находят почернение аналитической линии примеси ($S_{ан}$) и линии элемента сравнения ($S_{ср}$) см. табл. 5 и вычисляют разности почернений ($\Delta S = S_{ан} - S_{ср}$). По трем значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое значение ($\overline{\Delta S}$).

Таблица 5

Аналитическая линия определяемого элемента		Аналитическая линия элемента сравнения	
Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Кремний	251,61	Никель	254,00
Титан	259,83	Никель	254,00
Железо	307,86	Никель	259,84

По результатам фотометрирования спектров образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\lg C — \overline{\Delta S}$, где $\lg C$ — логарифм массовой доли определяемого элемента в образце сравнения. Массовую долю кремния, титана и железа в образце ниобия находят по результатам фотометрирования спектров анализируемого образца при помощи градуировочного графика.

Разность наибольшего и наименьшего из результатов трех параллельных определений не должна превышать величин абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 6.

Таблица 6

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
Кремний	0,01	0,004
	0,05	0,010
	0,1	0,030
Титан	0,01	0,004
	0,05	0,010
	0,15	0,035
Железо	0,01	0,004
	0,05	0,010
	0,1	0,030

3.5. Проверка правильности результатов

Проанализированный образец с массовой долей примеси 0,02% переводят в пятиокись по п. 3.3. К 0,75 г полученной пятиокиси добавляют 0,25 г первого образца сравнения; смесь тщательно перетирают в плексигласовой ступке под слоем спирта, подсушивают под инфракрасной лампой и анализируют по пп. 3.3; 3.4. Анализы правильны, если в смеси образца с добавкой, за вычетом $^3/_4$ первоначально найденной массовой доли, получено 0,05±0,007% кремния, титана и железа. Если результаты выходят за указанные пределы, то проверку правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные средние значения должны быть 0,05±0,005% кремния, титана и железа.

3.6. Проверка значения контрольного опыта

Для проверки значения контрольного опыта в углубления шести графитовых электродов, предварительно обожженных в течение 5 с в дуге постоянного тока 10±0,5 А, помещают пятиокись ниобия или буфферную смесь и фотографируют спектры по 3.3. В полученных спектрограммах фотометрируют плотности почернения аналитических линий кремния, титана и железа (см. табл. 5). Разность почернения ($S_{л+ф}$—$S_ф$) не должна превышать 0,02 единицы почернения.

Изменение № 1 ГОСТ 18385.2—79 Ниобий. Спектральный метод определения кремния, титана и железа

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 $см^3$, л на $дм^3$.

Раздел 2. Наименование. Заменить слова: «титана от 0,003 до 0,01 %» на «титана от 0,001 до 0,01 %», «железа от 0,003 до 0,03 %» на «железа от 0,001 до 0,030».

Пункт 2.2.2. Таблицу 1 дополнить образцом сравнения ОС7 с массовой долей кремния, титана — 0,000625; железа — 0,00125; массой навесок пятиокиси ниобия — 1,0000; разбавляемого образца — 1,0000 (ОС6).

Пункт 2.4. Таблицу 3 изложить в новой редакции:

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
Кремний	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
	0,02	0,0060
Титан	0,001	0,0008
	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
Железо	0,001	0,0008
	0,003	0,0015
	0,005	0,0020
	0,01	0,0040
	0,03	0,0080

Пункты 2.4, 3.4 дополнить абзацем: «Абсолютные допускаемые расхождения промежуточных массовых долей кремния, титана, железа рассчитываются методом линейной интерполяции».

Пункт 2.5. Второй абзац. Заменить значения: $0,01 \pm 0,003$ % на $(0,010 \pm 0,003)$ %; $0,02 \pm 0,004$ % на $(0,020 \pm 0,004)$ %;

третий абзац. Заменить значения: $0,01 \pm 0,002$ % на $(0,010 \pm 0,002)$ %; $0,02 \pm 0,003$ % на $(0,020 \pm 0,003)$ %; $0,005 \pm 0,0015$ % на $(0,0050 \pm 0,0015)$ %.

Пункт 3.5. Первый абзац. Заменить значения: $0,05 \pm 0,007$ % на $(0,050 \pm 0,007)$ %; $0,05 \pm 0,005$ % на $(0,050 \pm 0,005)$ %.

(ИУС № 1 1985 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 18385.2—79 Ниобий. Спектральный метод определения кремния, титана и железа

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 08.12.89 № 3616

Дата введения 01.07.90

Пункт 2.1. Первый абзац после слов «с решеткой» дополнить значением: «600 штр/мм или»;

одиннадцатый абзац. Заменить обозначение: ОСЧ-7—4 на ОСЧ-7—3;

дополнить абзацем (после восемнадцатого): «Кобальт (II) азотнокислый 6-водный».

Пункты 2.1, 3.1. Заменить ссылки: ГОСТ 4173—77 на ТУ 6—09—5346—87, ГОСТ 10691.1—73 на ГОСТ 10691.1—84, ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункты 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3, 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3 после значений 1,5—2 ч и 1 ч дополнить словами: «(расход спирта на 1 операцию 30 см³)».

Пункты 2.3, 3.3 после слов «дистиллированной водой и спиртом» дополнить словами: «(расход спирта на 1 операцию 3 см³)».

Пункты 2.5, 3.5 после слов «в плексигласовой ступке под слоем спирта» дополнить словами: «(расход спирта на 1 операцию 3 см³)».

Пункты 2.4 (после табл. 3), 3.4 (после табл. 6) дополнить абзацем: «Если в спектрах основы образцов сравнения имеется слабая линия определяемого элемента, то при построении градуировочного графика вносят поправку на значение массовой доли определяемого элемента в основе. Внесение поправки допустимо лишь при условии, что это значение не превышает установленного для метода предела определения. Чистоту основы для приготовления образцов сравнения контролируют спектральным методом (метод добавок)».

Пункт 3.5 изложить в новой редакции: «3.5. Проанализированный образец с массовой долей примеси 0,01—0,05 % переводят в пятиокись по п. 3.3. К навеске полученной пятиокиси массой 0,5 г добавляют навеску второго образца сравнения массой 0,5 г. Смесь тщательно перетирают в плексигласовой ступке под слоем спирта (на 1 операцию расходуется 3 см³ спирта), подсушивают под инфракрасной лампой и анализируют по пп. 3.3, 3.4. Анализы правильны, если в смеси образца с добавкой за вычетом 3/4 первоначально найденной массовой доли получено (0,050±0,007) % кремния, титана, железа. Если результаты выходят за указанные пределы, то проверку правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные средние значения массовой доли кремния, титана и железа должны быть (0,050±0,005) %».

Пункт 3.6 исключить.

gost.e-ecolog.ru

(ИУС № 3 1990 г.)