УДК 669.715.543.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ

Методы определения вольфрама

Titanium alloys
Methods for the determination of tungsten

ГОСТ 19863.4—91

ОКСТУ 1809

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (при массовой доле от 0,1 до 6,0%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,5 до 6,0%) методы определения вольфрама.

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 ВОЛЬФРАМА
(при массовой доле вольфрама от 1,0 до 6,0%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе серной кислоты, образовании желтого комплексного соединения пятивалентного вольфрама с роданистым аммонием после предварительного восстановления шестивалентного вольфрама треххлористым титаном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

Титан, железо, никель и хром предварительно отделяют гидроксидом натрия. Влияние молибдена при соотношении молибдена и вольфрама не более чем 1 : 1 устраняют добавлением соответствующей массовой доли молибдена при построении градуировочного графика.

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

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 300 см³ воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и растворы 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1 : 5.

Смесь кислот: к 300 см³ соляной кислоты приливают 100 см³ азотной кислоты и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы 20 г/дм³ и 200 г/дм³.

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

Титан по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Титан треххлористый, раствор 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, накрывают часовым стеклом или воронкой и растворяют при нагревании, поддерживая постоянный объем тем же раствором соляной кислоты.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 2 : 1 до метки и перемешивают. Раствор пригоден для применения в течение 4 сут при хранении в темном месте в колбе с пробкой.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289.

Стандартный раствор вольфрама: 1,7941 г вольфрамовокислого натрия помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ раствора гидроксида натрия 20 г/дм³ и растворяют при умеренном нагревании.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают раствором гидроксида натрия 20 г/дм³ до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора содержит 0,001 г вольфрама.

Для установления массовой концентрации вольфрама аликвотные части по 50 см³ стандартного раствора вольфрама помещают в три стакана вместимостью по 400 см³, приливают по 15 см³ азотной кислоты и выпаривают до объема 5—6 см³. Затем приливают по 100 см³ кипящей воды, кипятят 15 мин, добавляют мацерированную бумагу и взбалтывают.

Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («бе-

лая лента») и промывают 5—6 раз раствором азотной кислоты, нагретым до 30—40°С.

Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре 750—800°С до постоянной массы и взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют при температуре 400—500°С, прокаливают в муфельной печи при температуре 750—800°С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию вольфрамовокислого натрия по вольфраму (T) в г/см³ вычисляют по формуле

$$T=\frac{(m-m_1)\cdot 0{,}7930}{V}, \qquad (1)$$

где m — масса тигля с осадком, г;

m_1 — масса тигля, г;

V — объем раствора вольфрамовокислого натрия, взятый для установления массовой концентрации, см³;

0,7930 — коэффициент пересчета трехокиси вольфрама на вольфрам.

Железо (III) хлорид 6-водное по ГОСТ 4147, раствор 100 г/дм³: 100 г хлорида железа (III) помещают в стакан вместимостью 1000 см³ и растворяют в 200 см³ раствора соляной кислоты 1 : 4, приливают 700 см³ воды и перемешивают.

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

Стандартный раствор молибдена: 1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 30 см³ смеси кислот. Затем приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 1 и выпаривают до появления белых паров. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей; раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г молибдена.

Метиловый оранжевый: 0,1 г реагента растворяют в 100 см³ воды при слабом нагревании.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и нагревают до полного растворения. В раствор добавляют по каплям азотную кислоту до исчезновения фиолетовой окраски, три капли в избыток, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 40 см³ воды и нагревают до растворения солей, перемешивают, добавляют 10 см³ раствора хлорида железа (III), 40 см³ раствора гидроксида натрия 200 г/дм³ и перемешивают.

Раствор переводят порциями по 10 см³ в мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ раствора гидроксида натрия, нагретого до температуры 80—85°С. Колбу обмывают 10 см³ горячего раствора гидроксида натрия 200 г/дм³, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры в проточной воде, доливают водой до метки и перемешивают.

Осадку дают отстояться в течение 15—20 мин, раствор фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в коническую колбу вместимостью 250 см³, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора в соответствии с табл. 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора роданистого аммония, 45 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, перемешивают и охлаждают до температуры 15—17°С.

Таблица 1

Массовая доля вольфрама, %	Объем аликвотной части, см³
От 1,0 до 3,0 включ.	10
Св. 3,0 » 6,0 »	5

К охлажденному раствору приливают пятнадцать капель (порциями по пять капель) раствора треххлористого титана. В случае присутствия в сплаве молибдена треххлористый титан приливают порциями по четыре капли до исчезновения красно-оранжевой окраски комплексного соединения молибдена с роданид-ионами и пять капель в избыток. Через 5 мин после образования устойчивой желто-зеленой окраски доливают раствором соляной кислоты 1 : 1 до метки и перемешивают.

2.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин, но не позднее чем через 30 мин при длине волны 400 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, который готовят по п. 2.3.1 со всеми используемыми в анализе реактивами.

2.3.3. Массовую долю вольфрама вычисляют по градуировочному графику.

2.3.4. *Построение градуировочного графика*

В семь конических колб вместимостью по 250 см³ помещают навески титана массой по 0,25 г. В шесть из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см³ стандартного раствора вольфрама, что со-

ответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 г вольфрама, приливают 40 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и далее продолжают по п. 2.3.1.

При наличии в сплаве молибдена в восемь конических колб вместимостью по 250 см³ отмеряют стандартный раствор молибдена в количестве, соответствующем массовой доле молибдена в пробе. Раствором сравнения служит раствор, в который не введен вольфрам.

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

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \qquad (2)$$

где m - масса вольфрама в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

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

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

Таблица 2

Массовая доля вольфрама, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 1,00 до 2,00 включ.	0,10	0,15
Св. 2,00 » 4,00 »	0,20	0,25
» 4,00 » 6,00 »	0,30	0,35

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА
(при массовой доле вольфрама от 0,1 до 1,5%)

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и борофтористоводородной кислот, образовании желтого комплексного соединения пятивалентного вольфрама с роданистым аммонием после предварительного восстановления шестивалентного вольфрама треххлористым титаном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

Влияние молибдена при соотношении молибдена и вольфрама

не более чем 1 : 1 устраняют добавлением соответствующей массовой доли молибдена при построении градуировочного графика.

Метод применим для сплавов с массовой долей вольфрама не более 1,5%.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 300 см³ воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

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

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³, раствор 1 : 5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

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.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 150 г/дм³.

Титан по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Титан треххлористый, раствор 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, накрывают часовым стеклом или воронкой и растворяют при нагревании, поддерживая постоянный объем тем же раствором соляной кислоты.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 2 : 1 до метки и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 20 г/дм³.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289.

Стандартный раствор вольфрама — по п. 2.2.

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

Стандартный раствор молибдена — по п. 2.2.

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 соляной кислоты, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и нагревают до полного растворения.

Таблица 3

Массовая доля вольфрама, %	Масса навески пробы, г
От 0,1 до 0,5 включ	0,5
Св. 0,5 » 1,5 »	0,2

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора роданистого аммония, пятнадцать капель (порциями по пять капель) раствора треххлористого титана, доливают раствором соляной кислоты 1 : 1 до метки и перемешивают.

3.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин, но не позднее чем через 30 мин при длине волны 400 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта: навеску титана в соответствии с табл. 3 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ и продолжают анализ по п. 3.3.1.

3.3.3. Массовую долю вольфрама вычисляют по градуировочному графику.

3.3.4. *Построение градуировочного графика*

В девять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают навески титана в соответствии с табл. 3. В восемь из них отмеряют 0,5 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ стандартного раствора вольфрама, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025; 0,003; 0,0035; 0,004 г вольфрама, приливают по 20 см³ соляной кислоты, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и продолжают анализ по п. 3.3.1.

При наличии в сплаве молибдена в девять конических колб вместимостью по 100 см³ отмеряют стандартный раствор молибдена в количестве, соответствующем массовой доле молибдена в пробе.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен вольфрам.

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

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \qquad (3)$$

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

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

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

Таблица 4

Массовая доля вольфрама, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,10 до 0,25 включ.	0,04	0,05
Св. 0,25 » 0,75 »	0,08	0,10
» 0,75 » 1,50 »	0,10	0,15

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и борофтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции вольфрама при длине волны 255,1 нм в пламени ацетилен — закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для вольфрама.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

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

Кислота азотная по ГОСТ 11125 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1 : 5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Смесь фтористоводородной и азотной кислот в соотношении 1 : 1.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

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.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Вольфрам высокой чистоты по ТУ 48-19-57.

Стандартные растворы вольфрама

Раствор А: 5 г вольфрама помещают во фторопластовый стакан, добавляют 75 см³ смеси фтористоводородной и азотной кислот в соотношении 1 : 1. После растворения навески раствор пере-

водят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора А содержит 0,01 г вольфрама.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит 0,001 г вольфрама.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ пероксида водорода, 10 см³ борофтористоводородной кислоты и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 4.3.1.

4.3.3. *Построение градуировочного графика*

4.3.3.1. При массовой доле вольфрама от 0,5 до 2,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего вольфрама, и проводят растворение по п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 г вольфрама, и далее продолжают анализ по п. 4.3.1.

4.3.3.2. При массовой доле вольфрама свыше 2,0 до 6,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего вольфрама, и проводят растворение по п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 г вольфрама, и далее выполняют операции по п. 4.3.1.

4.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота (восстановительное) и измеряют атомную абсорбцию вольфрама при длине волны 255,1 нм.

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

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

4.4 Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \qquad (4)$$

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

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

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г

4.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 5.

Таблица 5

Массовая доля вольфрама, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,10
Св. 1,00 » 2,00 »	0,10	0,15
» 2,00 » 4,00 »	0,15	0,20
» 4,00 » 6,00 »	0,25	0,30

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. Теиякова**; **М. Н. Горлова**, канд. хим. наук; **А. И. Королева**; **О. Л. Скорская**, канд. хим. наук

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 05.05.91 № 625

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 19863.4—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 4147—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4328—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2
ГОСТ 5457—75	4.2
ГОСТ 9656—75	3.2; 4.2
ГОСТ 10484—78	3.2; 4.2
ГОСТ 10929—76	4.2
ГОСТ 11125—84	4.2
ГОСТ 17746—79	2.2; 3.2
ГОСТ 18289—78	2.2; 3.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ГОСТ 27067—86	2.2; 3.2
ТУ 6-09-1678—86	2.2; 3.2
ТУ 48-19-69—80	2.2; 3.2
ТУ 48-19-57—78	4.2

gost.e-ecolog.ru