УДК 669.85/.86.018.543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ И ЛИГАТУРЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Спектральный (с индукционной высокочастотной плазмой) метод определения компонентов и примесей в сплавах на основе ниобия

ГОСТ 25278.17—87

Alloys and foundry alloys of rare metals. Spectral (with induction high-frequency plasma) method for determination of elements and impurities in alloys on the base of niobium

ОКСТУ 1709

Срок действия с 01.07.88
до 01.07.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает спектральный (с индукционной высокочастотной плазмой) метод определения вольфрама (от 3 до 15 %), молибдена (от 1 до 6 %), циркония (от 0,3 до 3 %), тантала (от 0,05 до 0,5 %), алюминия (от 0,005 до 0,05 %), кремния (от 0,005 до 0,5 %), железа (от 0,005 до 0,05 %) и титана (от 0,005 до 0,05 %) в сплавах (лигатурах) на основе ниобия.

Метод основан на зависимости интенсивности аналитической линии определяемого элемента от его концентрации в растворе анализируемой пробы, распыляемом в аргоновую плазму индукционного высокочастотного разряда.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа и требования безопасности — по ГОСТ 26473.0—85.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрально-аналитический комплекс, состоящий из высокочастотного генератора (27,12 МГц) с максимальной мощностью не менее 1,5 кВт, плазменной горелки с распылительной системой, квантометра (полихроматора) и монохроматора с обратной линейной дисперсией не хуже 0,5 нм/мм, с фотоэлектрической регистрацией интенсивности излучения, управляющей ЭВМ, дисплея и печатающего устройства или спектрально-аналитический комплекс аналогичного типа.

Аргон по ГОСТ 10157–79.

Весы аналитические.

Весы технические.

Плитка электрическая.

Стаканы кварцевые лабораторные вместимостью 50 $см^3$.

Стаканы термостойкие вместимостью 100 $см^3$.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 $см^3$ с делениями.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 $см^3$.

Чашки стеклоуглеродные вместимостью 30 $см^3$.

Тигли платиновые высокие вместимостью 20 $см^3$.

Воронки стеклянные конические.

Кислота серная по ГОСТ 3118–77, разбавленная 1:1, 1:5 и раствор 2 моль/$дм^3$.

Кислота азотная по ГОСТ 4461–77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118–77.

Смесь кислот (царская водка): к 30 $см^3$ соляной кислоты добавляют 10 $см^3$ азотной кислоты.

Аммиак водный по ГОСТ 3760–79.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3969–78.

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328–77, раствор 0,1 моль/$дм^3$.

Водорода перекись по ГОСТ 10929–76.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484–78.

Натрий кремнекислый мета, 9-водный по ГОСТ 4239–77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300–72.

Фильтры бумажные обеззоленные „белая лента" или „синяя лента".

Алюминий металлический по ГОСТ 11069–74, марки А-99.

Вольфрам металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % вольфрама.

Железо восстановленное в виде порошка, содержащее не менее 99,9 % железа.

Молибден металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % молибдена.

Ниобий металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % ниобия.

Цирконий металлический в виде стружки, содержащий не менее 99,9 % циркония.

Титан металлический в виде стружки, содержащий не менее 99,9 % титана.

Тантал металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % тантала.

2.1. Приготовление стандартных растворов

2.1.1. Стандартный раствор вольфрама, содержащий 5 мг/$см^3$ вольфрама: 0,5 г металлического вольфрама помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, смачивают 3–4 $см^3$ воды, приливают 5–10 $см^3$ перекиси водорода и растворяют при слабом нагревании на электроплитке, закрыв стакан ча-

совым стеклом. После растворения навески полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

2.1.2. Стандартный раствор молибдена, содержащий 2,5 $мг/см^3$ молибдена: 0,25 г металлического молибдена помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$, смачивают 3–4 $см^3$ воды, приливают 4–5 $см^3$ перекиси водорода и растворяют при слабом нагревании на электроплитке, закрыв стакан часовым стеклом. После растворения навески полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки водой.

2.1.3. Стандартный раствор циркония, содержащий 1 $мг/см^3$ циркония: 0,1 г металлического циркония помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 $см^3$, приливают 5 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при сильном нагревании при 350–400°С на электроплитке, закрыв стакан часовым стеклом. После полного растворения циркония стакан охлаждают, приливают 10–15 $см^3$ серной кислоты 2 $моль/дм^3$, нагревают до растворения солей, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки серной кислотой 2 $моль/дм^3$.

2.1.4. Стандартный раствор тантала (запасной), содержащий 1 $мг/см^3$ тантала: 0,1 г металлического тантала помещают в стеклоуглеродную чашку, приливают 2 $см^3$ фтористоводородной кислоты, по каплям азотную кислоту и осторожно нагревают до полного растворения навески. Приливают 6 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, продолжают нагревание до выделения паров серного ангидрида, охлаждают, обмывают стенки чашки водой, приливают 2 $см^3$ перекиси водорода, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, охлаждают и доводят водой до метки.

Раствор тантала (рабочий), содержащий 250 $мкг/см^3$ тантала: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой 25 $см^3$ запасного раствора, добавляют 1 $см^3$ перекиси водорода, доводят до метки водой.

2.1.5. Стандартный раствор железа (запасной), содержащий 1 $мг/см^3$ железа: 0,1 г металлического железа растворяют при слабом нагревании в 2 $см^3$ царской водки, после растворения навески добавляют 10 $см^3$ воды, кипятят до удаления окислов азота, переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой.

Раствор железа (рабочий), содержащий 25 $мкг/см^3$ железа: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой 2,5 $см^3$ запасного раствора и доводят до метки водой.

2.1.6. Стандартный раствор алюминия (запасной), содержащий 1 $мг/см^3$ алюминия: 0,1 г металлического алюминия растворяют при слабом нагревании в 2 $см^3$ соляной кислоты, после растворения навески добавляют 10 $см^3$ воды, кипятят и переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой.

Раствор алюминия (рабочий), содержащий 25 $мкг/см^3$ алюминия: в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой 2,5 $см^3$ запасного раствора и доводят до метки водой.

2.1.7. Стандартный раствор кремния (запасной), содержащий 1 мг/см^3 кремния: 1,0121 г кремнекислого натрия растворяют при нагревании в 90 см^3 горячей воды, содержащей 20 капель раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/дм^3. Полученный раствор фильтруют через складчатый фильтр „синяя лента" в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют водой до метки, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Точную массовую концентрацию кремния устанавливают гравиметрическим методом. Для этого в фарфоровую чашку отбирают пипеткой 10 см^3 стандартного раствора кремния, приливают 10 см^3 концентрированной соляной кислоты, перемешивают, выпаривают, добавляют 10 см^3 соляной кислоты и вторично выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 10 см^3 концентрированной соляной кислоты и 100 см^3 горячей воды, перемешивают и оставляют для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают на фильтр „белая лента" с фильтробумажной массой и промывают несколько раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 1:99.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 700–800°С в течение 1–1,5 ч. Тигель с осадком охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе, взвешивают. К осадку в тигле добавляют из полиэтиленовой пипетки 5 см^3 фтористоводородной кислоты, несколько капель концентрированной серной кислоты и нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. Тигель с осадком вновь прокаливают в муфельной печи в течение 10–15 мин, охлаждают и взвешивают.

Концентрацию (C) стандартного раствора кремния в мг/см^3 вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}4674}{V},$$

где m – масса осадка до обработки фтористоводородной кислотой, мг;

m_1 – масса осадка после обработки фтористоводородной кислотой, мг;

0,4674 – коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

V – объем стандартного раствора, взятый для определения, см^3.

Раствор кремния (рабочий), содержащий 25 мкг/см^3 кремния: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают пипеткой 2,5 см^3 запасного раствора, доводят до метки водой.

2.1.8. Стандартный раствор титана (запасной), содержащий 1 мг/см^3 титана: 0,1 г металлического титана помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:5, и растворяют при слабом нагревании. После растворения навески приливают по каплям концентрированную азотную кислоту до обесцвечивания раствора и продолжают нагревание до выделения паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 2–3 см^3 воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 50 см^3 воды, нагревают до растворения солей, переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3, охлаждают, доводят до метки водой.

Раствор титана (рабочий), содержащий 25 мкг/см^3 титана: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают пипеткой 2,5 см^3 запасного раствора и доводят до метки водой.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Приготовление рабочих растворов сравнения

В семь кварцевых стаканов вместимостью 50 см^3 помещают навески металлического ниобия, массы которых указаны в табл. 1.

Во все стаканы добавляют по 0,6 г сернокислого аммония и по 3 см^3 концентрированной серной кислоты, накрывают часовыми стеклами и растворяют ниобий при сильном нагревании на электроплитке. После полного растворения навесок растворы охлаждают, добавляют по 10–15 капель перекиси водорода (1–1,5 см^3), обмывают часовое стекло водой и добавляют различные объемы рабочих растворов определяемых элементов (см. табл. 1).

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Масса навески металлического ниобия, г	Объем вводимого рабочего раствора элемента, см^3							
		W	Mo	Zr	Ta	Fe	Al	Si	Ti
0	0,25	–	–	–	–	–	–	–	–
1	0,25	–	–	–	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2	0,25	–	–	–	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
3	0,25	–	–	–	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
4	0,24	1,5	1,0	1,0	–	–	–	–	–
5	0,22	4,0	3,0	4,5	–	–	–	–	–
6	0,19	7,5	6,0	7,5	–	–	–	–	–

Таблица 2

Номер раствора сравнения	Концентрации определяемых элементов в рабочих растворах сравнения, мкг/см^3							
	W	Mo	Zr	Ta	Fe	Al	Si	Ti
0	–	–	–	–	–	–	–	–
1	–	–	–	2,5	0,25	0,25	0,25	0,25
2	–	–	–	10,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	–	–	–	25,0	2,5	2,5	2,5	2,5
4	150	50	20	–	–	–	–	–
5	400	150	90	–	–	–	–	–
6	750	300	150	–	–	–	–	–

Полученные растворы переводят из стаканов в мерные колбы вместимостью 50 см^3, доводят до метки водой. Концентрации определяемых элементов в рабочих растворах сравнения даны в табл. 2.

3.2. Подготовка проб к анализу

Навеску анализируемой пробы массой 0,25 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 см^3, добавляют 0,6 г сернокислого аммония, 3 см^3 концентрированной серной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют навеску при сильном нагревании на электроплитке. После полного растворения раствор охлаждают, добавляют 10–15 капель перекиси водорода (1–1,5 см^3), обмывают часовое стекло водой, переводят полученный раствор из стакана в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки водой.

3.3. Проведение анализа

Спектрально-аналитический комплекс подготавливают к работе согласно рабочей инструкции и в соответствии с инструкцией выполняют операции, указанные в пп. 3.3.1–3.3.8.

3.3.1. Устанавливают параметры плазмы как источника возбуждения спектров:

мощность, подводимую к плазме, 0,8–1,4 кВт;

расход плазмообразующего аргона 0,2–0,8 дм^3/мин;

расход охлаждающего аргона 12–20 дм^3/мин;

расход распыляющего аргона 0,2–0,6 дм^3/мин;

скорость подачи раствора в плазму 1,8–3,0 см^3/мин.

3.3.2. Включают плазму, корректируют параметры (п. 3.3.1), выполняют юстировку оптических приборов (полихроматора и монохроматора).

3.3.3. Вводят в память ЭВМ информацию (п. 3.3.4), присваивая ей выбранный код.

3.3.4. Информация, вводимая в ЭВМ:

время интегрирования 10 с;

способ измерения аналитического сигнала:

полихроматор – интегрирование,

монохроматор – интегрирование интенсивности пика в максимуме после предварительного поиска его при сканировании в окрестности аналитической линии. Допускается применять другие способы измерения.

Длины волн аналитических линий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Длина волны, мм
Вольфрам	216,64
Молибден	202,03
Цирконий	339,19
Тантал	233,20
Железо	238,21
Алюминий	237,34
Кремний	251,61
Титан	334,94

Допускается использовать волны другой длины, свободные от спектральных помех, обусловленные составом анализируемого сплава.

3.3.5. Переключатели напряжения на ФЭУ, соответствующие аналитическим линиям определяемых на поли- и монохроматоре элементов, устанавливают в позицию, обеспечивающую превышение значения аналитического сигнала над фоном для раствора сравнения 1 не менее 20, а для раствора сравнения 4 – не менее 50 относительных единиц и значение относительного стандартного отклонения (Sr) трех параллельных измерений не более 3 %. С помощью программы учета взаимного влияния элементов рассчитывают поправочные коэффициенты для внесения поправок в результаты анализа.

3.3.6. Последовательно вводят в плазму растворы сравнения: 0, 1–3 и 4–6. С помощью специальной программы методом наименьших квадратов получают коэффициенты полиномов (первой или второй степени), аппроксимирующих градуировочные характеристики для каждого из определяемых элементов и запоминают их с использованием долговременной памяти ЭВМ.

Градуировочные характеристики получают в координатах I–C, где I – интенсивность аналитических линий определяемых элементов (растворы 1–6) за вычетом интенсивности излучения спектра плазмы на длинах волн аналитических линий определяемых элементов для раствора 0, не содержащего этих элементов;

C – концентрация определяемых элементов в растворах 1–6, мкг/см^3.

3.3.7. Для учета влияния переменных количеств циркония в растворах проб на аналитический сигнал алюминия на указанной в табл. 3 длине волны распыляют в плазму растворы с различной концентрацией циркония (табл. 4).

Таблица 4

№ раствора	Концентрация циркония, мкг/см^3
1	20
2	90
3	150

3.3.8. Растворы анализируемых проб последовательно вводят в плазму и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов и фона. В соответствии с программой для каждого раствора выполняют по три измерения и вычисляют среднее арифметическое значение, которое является результатом единичного определения. После введения и измерения 4–5 растворов проб повторяют измерения растворов 1 и 4. Полученные значения не должны отличаться более чем на 1 % от первоначальных (*п. 3.3.6*). В противном случае распыляют в плазму растворы сравнения 0, 3 и 6 и получают с помощью специальной программы коэффициенты, учитывающие дрейф градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента. После этого продолжают анализ.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. С помощью специальной программы на экране дисплея или в виде распечатки получают символы определяемых элементов, аналитические сигналы и соответствующие им массовые доли (в процентах) определяемых элементов в пробах.

В программе предусмотрено внесение поправок, полученных при измерении раствора 0, при учете влияния переменных количеств циркония, а также фактора разбавления D, вычисленного по формуле

$$D = \frac{V}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m – масса навески пробы, г;

V – объем раствора пробы, см^3 ($V = 50$ см^3).

4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений (п. 3.3.8) и результатами двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения, %
Вольфрам	3,00 15,00	0,25 1,25
Молибден	1,0 6,0	0,1 0,5
Цирконий	0,30 3,0	0,05 0,3
Тантал	0,05 0,5	0,01 0,1
Алюминий	0,005 0,05	0,001 0,01
Кремний	0,005 0,05	0,001 0,01
Железо	0,005 0,05	0,001 0,01
Титан	0,005 0,05	0,001 0,01

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством цветной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Е.Г. Намврина, В.Г. Мискарьянц, В.П. Балуда, В.В. Смирнов

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 октября 1987 г. № 4091

3. **Срок проверки** – 1993 г.
Периодичность проверки – 5 лет.

4. **ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 177–77Е	2
ГОСТ 3118–77	2
ГОСТ 3760–79	2
ГОСТ 3769–78	2
ГОСТ 4204–77	2
ГОСТ 4239–77	2
ГОСТ 4328–77	2
ГОСТ 4461–77	2
ГОСТ 10484–78	2
ГОСТ 10157–79	2
ГОСТ 11069–74	2
ГОСТ 18300–72	2
ГОСТ 26473.0–85	1.1

gost.e-ecolog.ru