ГОСТ 12361—2002

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения ниобия

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Российской Федерацией, Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта соответствует международному стандарту ИСО 9441—83 «Сталь. Определение содержания ниобия. Спектрофотометрический метод с реагентом ПАР»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 11 сентября 2002 г. № 331-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 12361—2002 введен в действие в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 мая 2003 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 12361—82

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Ноябрь 2005 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2002
© Стандартинформ, 2006

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Фотометрический метод определения ниобия, осажденного фениларсоновой кислотой, с сульфохлорфенолом С или с сульфонитрофенолом С. 2
5 Фотометрический метод определения ниобия с сульфохлорфенолом С или сульфонитрофенолом С 5
6 Фотометрический метод определения ниобия с реагентом ПАР 7
Приложение А Сталь. Определение содержания ниобия. Спектрофотометрический метод с реагентом ПАР (ИСО 9441—88) 9

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения ниобия

Alloyed and highalloyed steels. Methods for determination of niobium

Дата введения 2003—05—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические методы определения ниобия при его массовой доле от 0,002 % до 4,00 % с реагентом сульфонитрофенолом С или сульфохлорфенолом С и от 0,01 % до 8,00 % с реагентом ПАР.

Допускается определение ниобия спектрофотометрическим методом с реагентом ПАР по международному стандарту ИСО 9441, приведенному в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3773—72 Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4166—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5817—77 Кислота винная. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый

ГОСТ 7565—81 (ИСО 377-2—89) Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава

ГОСТ 10484—78 Кислота фтористо-водородная. Технические условия

ГОСТ 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода перекись. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 16099—80 Ниобий в слитках. Технические условия

ГОСТ 16100—79 Ниобий в штабиках. Технические условия

ГОСТ 18289—78 Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

Издание официальное

4 Фотометрический метод определения ниобия, осажденного фениларсоновой кислотой, с сульфохлорфенолом С или с сульфонитрофенолом С

4.1 Сущность метода

Метод основан на растворении навески в подходящих кислотах, осаждении ниобия фениларсоновой кислотой, образовании окрашенного комплексного соединения ниобия с сульфохлорфенолом С или с сульфонитрофенолом С и измерении оптической плотности раствора при длине волны 650 или 640 нм соответственно.

Влияние циркония устраняют связыванием его в комплекс динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Метод применим для массовых долей ниобия от 0,002 % до 4,00 %.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Муфельная печь для сплавления.

Баня водяная.

Тигли кварцевые.

Железо, ос. ч., не содержащее ниобия.

Кислота соляная по ГОСТ 14261 или ГОСТ 3118 и разбавленная 1:9.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Водорода пероксид, раствор 300 г/дм^3 по ГОСТ 10929.

Циркония нитрат, раствор 3 г/дм^3 в среде соляной кислоты: растворяют 0,3 г нитрата циркония в 50 см^3 соляной кислоты (1:4). Фильтруют через плотный фильтр, разбавляют до 100 см^3 водой и перемешивают.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор 150 г/дм^3.

Кислота фениларсоновая ($C_6H_5AsO(OH)_2$, раствор 40 и 0,5 г/дм^3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Калий пиросернокислый (калия дисульфат) $K_2S_2O_7$.

Соль динатриевая этилендиаминтетрауксусной кислоты, раствор 50 г/дм^3 ($Na_2C_{10}H_{14}O_8N_2 \cdot 2H_2O$) (ЭДТА. Na_2) по ГОСТ 10652; хранят в полиэтиленовой посуде.

Сульфохлорфенол С [2,7-бис(азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота], раствор 1 г/дм^3 или сульфонитрофенол С [2,7-бис(азо-2-окси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота], раствор 1 г/дм^3.

Растворы годны к применению в течение 3 мес.

Ниобий по ГОСТ 16099 или ГОСТ 16100.

Стандартные растворы ниобия.

Раствор А: взвешивают 0,1 г ниобия, ос. ч., с точностью ± 0,0001 г и помещают его в платиновую чашку или в чашку из стеклоуглерода. Приливают 10 см^3 фтористоводородной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты, добавляют 15 см^3 серной кислоты и нагревают до образования густых белых паров серной кислоты. Охлаждают раствор, добавляют несколько капель воды и снова выпаривают до густых паров серной кислоты. К охлажденному раствору добавляют небольшими порциями 100 см^3 раствора винной кислоты и нагревают до растворения солей. Охлажденный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3. Добавляют 400 см^3 раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор годен к применению в течение 3 мес.

1 см^3 стандартного раствора А содержит 0,0001 г ниобия.

Примечание — Допускается приготовление стандартного раствора ниобия из пятиоксида ниобия. Для этого 0,1431 г пятиоксида ниобия, ос. ч., с содержанием основного вещества не менее 99,5 % сплавляют в платиновом тигле с 3 г пиросернокислого калия при температуре 700—800 °С до образования прозрачного плава, охлаждают его, далее продолжают как при приготовлении раствора А.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

1 см^3 стандартного раствора Б содержит 0,00001 г ниобия.

Раствор В: 10 см^3 стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3,

добавляют 15 см³ раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,000001 г ниобия.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы, в зависимости от массовой доли ниобия, взвешивают в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Массовая доля ниобия, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см³	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,002 до 0,010 включ.	1,0	10	0,10
Св. 0,010 » 0,10 »	0,4	5	0,020
» 0,10 » 2,0 »	0,1	2	0,002
» 2,0 » 4,0 »	0,1	1	0,001

Параллельно с определением проводят контрольный опыт, выполняя все стадии анализа и используя те же количества всех реагентов и ту же кювету для спектрофотометрического измерения, но вместо навески пробы используют железо, не содержащее ниобий.

Помещают навеску пробы в стакан вместимостью 400 см³, приливают 30—40 см³ соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют пробу при нагревании. В немного охлажденный раствор добавляют осторожно небольшими порциями 10 см³ пероксида водорода и продолжают нагревание до полного растворения навески. Кипятят раствор 1—2 мин, разбавляют его приблизительно до 200 см³ горячей водой и добавляют 5 см³ раствора нитрата циркония.

Нагревают раствор до кипения и приливают к нему 25 см³ кипящего раствора фениларсоновой кислоты. Кипятят 5 мин, добавляют небольшое количество фильтровальной бумажной массы, хорошо перемешивают и оставляют на 10 мин. Фильтруют через фильтр средней плотности с небольшим количеством фильтровальной бумажной массы. Частицы осадка со стенок стакана удаляют стеклянной палочкой с резиновым наконечником и трижды промывают стакан теплой соляной кислотой (1:9). Осадок на фильтре промывают попеременно горячей соляной кислотой (1:9) и холодной фениларсоновой кислотой 0,5 г/дм³ до полного отмывания от солей железа. Окончательно промывают несколько раз раствором холодной фениларсоновой кислоты 0,5 г/дм³. Помещают фильтр с осадком в кварцевый тигель, высушивают, обугливают фильтр при возможно низкой температуре и озоляют при температуре 700—800 °С. Охлаждают, добавляют 3—5 капель серной кислоты (1:1), высушивают досуха и прокаливают остаток 1—2 мин при температуре 700—800 °С.

К охлажденному остатку добавляют 2 г пиросернокислого калия, сплавляют в муфельной печи при температуре 700—800 °С до образования прозрачного плава.

К охлажденному плаву приливают 35 см³ раствора винной кислоты и растворяют при нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 1, добавляют 2 см³ раствора ЭДТА. Na_2, 24 см³ соляной кислоты (1:1), 2 см³ раствора сульфохлорфенола С или сульфонитрофенола С, доливают водой до метки и перемешивают. Колбу с открытой пробкой нагревают на водяной бане при температуре 40—50 °С в течение 5 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры до тех пор, пока его уровень не установится на метке колбы. Окраска раствора устойчива в течение 5 ч.

Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 650 нм в случае применения сульфохлорфенола С или при длине волны 640 нм в случае применения сульфонитрофенола С. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

4.3.2 Построение градуировочных графиков

Взвешивают навеску железа массой, равной массе навески пробы в соответствии с таблицей 1, и выполняют операции в соответствии с 4.3.1 до получения раствора плава.

4.3.2.1 Для сталей с массовой долей ниобия от 0,002 % до 0,01 % в восемь мерных колб вместимостью 50 см³ приливают аликвотные части раствора, полученного по 4.3.2, в соответствии с таблицей 1 и в семь из них добавляют стандартный раствор ниобия в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Стандартный раствор ниобия В, $см^3$	Соответствующая концентрация ниобия, $мкг/см^3$	Соответствующая массовая доля ниобия, %
0	0	0
1	0,02	0,001
2	0,04	0,002
3	0,06	0,003
5	0,1	0,005
10	0,2	0,010
15	0,3	0,015
20	0,4	0,020

Раствор восьмой колбы служит раствором сравнения. Далее поступают, как указано в 4.3.1.

4.3.2.2 Для сталей с массовой долей ниобия свыше 0,01 % в десять мерных колб вместимостью 50 $см^3$ приливают аликвотные части раствора, полученного по 4.3.2, в соответствии с таблицей 1 и в 9 из них добавляют стандартный раствор ниобия в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Стандартный раствор ниобия В, $см^3$	Стандартный раствор ниобия Б, $см^3$	Соответствующая концентрация ниобия, $мкг/см^3$	Соответствующая массовая доля ниобия, %, для аликвотных частей раствора, $см^3$		
			5	2	1
0	0	0	0	0	0
2	—	0,04	0,01	0,10	0,2
3	—	0,06	0,015	0,15	0,3
5	—	0,1	0,025	0,25	0,5
10	—	0,2	0,05	0,5	1,0
—	1,5	0,3	0,075	0,75	1,5
—	2,0	0,4	0,10	1,0	2,0
—	2,5	0,5	0,125	1,25	2,5
—	3,0	0,6	0,15	1,5	3,0
—	4,0	0,8	0,2	2,0	4,0

Раствор десятой колбы служит раствором сравнения. Далее поступают, как указано в 4.3.1.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массовым долям ниобия строят градуировочный график.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю ниобия X, %, вычисляют по формуле

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

где m — масса ниобия в аликвотной части анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, г;

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

4.4.2 Нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности определения массовой доли ниобия приведены в таблице 4.

Нормативы оперативного контроля сходимости и нормативы контроля воспроизводимости рассчитаны при уровне доверительной вероятности $P = 0,95$. Нормативы оперативного контроля точности рассчитаны при уровне доверительной вероятности $P = 0,85$.

Алгоритмы оперативного контроля погрешности измерений и периодичность его проведения — по ГОСТ 28473.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля ниобия	Предельная погрешность результатов анализа Δ	Норматив оперативного контроля сходимости d_1	Норматив оперативного контроля сходимости d_1	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $d_к$	Норматив оперативного контроля точности δ
От 0,002 до 0,005 включ.	0,0012	0,0012	0,0015	0,0015	0,0008
Св. 0,005 » 0,010 »	0,0024	0,0025	0,0030	0,0030	0,0016
» 0,010 » 0,02 »	0,0044	0,0046	0,0056	0,0055	0,0029
» 0,02 » 0,05 »	0,007	0,007	0,009	0,009	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,011	0,012	0,014	0,014	0,007
» 0,10 » 0,20 »	0,018	0,018	0,022	0,022	0,012
» 0,20 » 0,5 »	0,029	0,03	0,036	0,036	0,019
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,04	0,05	0,05	0,026
» 1,0 » 2,0 »	0,06	0,06	0,07	0,07	0,036
» 2,0 » 5,0 »	0,09	0,09	0,11	0,11	0,06
» 5,0 » 8,0 »	0,13	0,13	0,16	0,16	0,08

5 Фотометрический метод определения ниобия с сульфохлорфенолом С или сульфонитрофенолом С

5.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения ниобия с сульфохлорфенолом С или сульфонитрофенолом С в среде соляной кислоты молярной концентрации 1—3 моль/дм³ и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 650 или 640 нм соответственно. При массовой доле ниобия до 0,1 % влияние железа устраняют восстановлением его аскорбиновой кислотой или гидроксиламином. Влияние циркония устраняют связыванием его в комплекс трилоном Б.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Баня водяная.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор массовой концентрации 150 г/дм³.

Кислота аскорбиновая, раствор массовой концентрации 10 г/дм³ или гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор массовой концентрации 100 г/дм³.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор массовой концентрации 50 г/дм³.

Сульфохлорфенол С [2,7-бис (азо-2-окси-3-сульфо-5-хлорбензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота], раствор массовой концентрации 1 г/дм³ или сульфонитрофенол С [2,7-бис (азо-2-окси-3-сульфо-5-нитробензол)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоновая кислота], раствор массовой концентрации 1 г/дм³; годен к употреблению в течение 3 мес.

Ниобий марок НБ1, НБ2, НБ3 по ГОСТ 16099; марок НБШ00, НБШ0, НБШ1 по ГОСТ 16100 или ниобия пятиоксид, ос. ч.

Стандартные растворы ниобия.

Раствор А: 0,1 г ниобия помещают в платиновую чашку и растворяют в 10 см³ фтористоводородной кислоты и 5 см³ азотной кислоты, добавляют 15 см³ серной кислоты и дважды выпаривают до появления густых паров серной кислоты или 0,1431 г пятиокисида ниобия сплавляют в платиновом тигле с 3 г пиросернокислого калия. К охлажденному раствору или плаву добавляют небольшими порциями 100 см³ раствора винной кислоты, нагревают до растворения солей и охлаждают.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, добавляют 400 см^3 раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор годен к употреблению в течение 3 мес.

1 см^3 стандартного раствора А содержит 0,0001 г ниобия.

Раствор Б: 10 см^3 стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см^3 стандартного раствора Б содержит 0,00001 г ниобия.

Раствор В: 10 см^3 стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 15 см^3 раствора винной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см^3 стандартного раствора В содержит 0,000001 г ниобия.

Раствор Г: 0,1 г ниобия помещают в платиновую чашку и растворяют в 20 см^3 фтористоводородной кислоты и 5 см^3 азотной кислоты, добавляют 30 см^3 серной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров серной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, обмывая стенки чашки раствором серной кислоты (1:1), добавляют 30 см^3 воды, охлаждают, доливают раствором серной кислоты (1:1) до метки и перемешивают. Раствор годен к употреблению в течение 3 мес.

1 см стандартного раствора Г содержит 0,0001 г ниобия.

Сталь или искусственная смесь для проведения контрольного опыта, не содержащая ниобий, отличающаяся от испытуемой стали по массовым долям: железа — не более чем на 20 %; никеля, кобальта, марганца — 10 %; хрома, титана, ванадия — 5 %; меди — 1 % в присутствии аскорбиновой кислоты и 5 % в других случаях; молибдена — 0,5 %, вольфрама — 2 %, циркония — 0,2 % при массовой доле ниобия свыше 0,1 %.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску массой в зависимости от массовой доли ниобия в соответствии с таблицей 5 помещают в стакан вместимостью 150—250 см^3 или в коническую колбу вместимостью 100 см^3 и растворяют при нагревании в 15—30 см^3 соляной кислоты, затем добавляют 2—3 см^3 азотной кислоты и 1 см^3 ортофосфорной кислоты и продолжают растворение.

К раствору добавляют 16 см^3 раствора серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров, затем охлаждают, обмывают стенки стакана 2—3 см^3 воды и повторяют выпаривание до появления паров серной кислоты. После охлаждения к раствору добавляют 1—2 см^3 воды, 15 см^3 раствора винной кислоты и нагревают до растворения солей. Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 5

Массовая доля ниобия, %	Масса навески пробы, г	Объем аликвотной части раствора, см^3	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,010 до 0,10 включ.	0,4	5	0,020
Св. 0,10 » 2,00 »	0,1	2	0,002
» 2,00 » 4,00 »	0,1	1	0,001

Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухой стакан, отбрасывая первые порции фильтрата.

При массовой доле ниобия более 0,10 % и отсутствии циркония в мерную колбу вместимостью 50 см^3 приливают аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3, 2 см^3 раствора сульфохлорфенола С или сульфонитрофенола С, 24 см^3 раствора соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки, перемешивают и нагревают в течение 5 мин на водяной бане при температуре 40—50 °С. Раствор охлаждают на воздухе до тех пор, пока его уровень не установится на метке колбы. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 650 нм в случае применения сульфохлорфенола С или при длине волны 640 нм в случае применения сульфонитрофенола С. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа. Содержание ниобия находят по градуировочному графику.

5.3.2 При массовой доле ниобия до 0,1 % и отсутствии циркония к аликвотной части раствора приливают 4 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты. По исте-

чении 10 мин прибавляют 2 см³ раствора сульфохлорфенола С или сульфонитрофенола С, 20 см³ раствора соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и далее поступают, как указано в 5.3.1.

Вместо аскорбиновой кислоты допускается применять раствор гидроксиламина гидрохлорида. Для этого к аликвотной части раствора приливают 5 см³ воды, 2 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида и нагревают на водяной бане до температуры 60—70 °С, выдерживают раствор при этой температуре до его обесцвечивания. Раствор охлаждают на воздухе до комнатной температуры, приливают 2 см³ раствора сульфохлорфенола С или сульфонитрофенола С, 24 см³ раствора соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и далее поступают, как указано в 5.3.1.

5.3.3 При наличии циркония анализ проводят в соответствии с 5.3.1 до получения фильтрата. Отбирают аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3 в мерную колбу вместимостью 50 см³. Восстанавливают железо по 5.3.2, если массовая доля ниобия — до 0,1 %. Добавляют 2 см³ раствора трилона Б, 20 или 24 см³ раствора соляной кислоты (1:1) в зависимости от восстановителя, 2 см³ раствора сульфохлорфенола С или сульфонитрофенола С, доливают водой до метки и далее поступают, как указано в 5.3.1.

5.3.4 Построение градуировочных графиков

5.3.4.1 Для сталей с массовой долей молибдена до 0,5 % и вольфрама до 2 % при массовой доле ниобия до 0,1 % и для сталей, содержащих свыше 0,1 % ниобия, массу навески стали или искусственной смеси для контрольного опыта обрабатывают в соответствии с 5.3.1 до получения фильтрата. В десять мерных колб вместимостью 50 см³ приливают аликвотные части раствора в соответствии с таблицей 5 и в девять из них 1,0 и 2,0 см³ стандартного раствора В и 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора Б. Раствор десятой колбы служит раствором сравнения. Далее поступают, как указано в 5.3.1—5.3.3. По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массовым долям ниобия строят градуировочный график.

5.3.4.2 Для сталей с массовой долей молибдена свыше 0,5 % и вольфрама свыше 2 % при массовой доле ниобия до 0,1 % и для сталей, содержащих свыше 0,1 % ниобия, в шесть стаканов вместимостью 150—250 см³ помещают навески массой 0,4 г стали или искусственной смеси для контрольного опыта. В пять стаканов приливают 0,4; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора Г. Навеска шестого стакана служит для приготовления раствора сравнения. Навески растворяют в 30 см³ соляной кислоты, затем добавляют по 2—3 см³ азотной кислоты и по 1 см³ ортофосфорной кислоты и продолжают растворение. К растворам добавляют такое количество раствора серной кислоты (1:1), чтобы в сумме со стандартным раствором оно составило 16 см³. Далее поступают, как указано в 5.3.2 или 5.3.3.

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массовым долям ниобия строят градуировочный график.

5.4 Обработка результатов

Обработка результатов — по 4.4.

6 Фотометрический метод определения ниобия с реагентом ПАР

6.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения ниобия с реагентом ПАР и тартрат-ионами в среде соляной кислоты молярной концентрации 0,75 моль/дм³. Влияние сопутствующих элементов устраняют маскированием их трилоном Б. При массовой доле ниобия до 0,1 % его предварительно выделяют соосаждением с таннатом метилового фиолетового или кристаллического фиолетового в присутствии вольфрама.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Муфельная печь для сплавления.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная 1:25, 1:5, 1:2 и 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125.

Смесь соляной и азотной кислот 1:3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262.

Натрий сернокислый по ГОСТ 4166.

Аммоний виннокислый, раствор массовой концентрации 80 г/дм³.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289, раствор массовой концентрации 45 г/дм³; годен к употреблению в течение 2 мес.

Раствор сернокислого натрия и виннокислого аммония: 2,6 г сернокислого натрия помещают в кварцевый стакан, приливают 2—3 см³ серной кислоты и расплавляют. К охлажденному плаву добавляют 50 см³ раствора виннокислого аммония и кипятят до получения прозрачного раствора. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773.

Аскорбиновая кислота.

Танин, раствор массовой концентрации 10 г/дм³; готовят перед употреблением.

Метиловый фиолетовый или кристаллический фиолетовый, раствор массовой концентрации 10 г/дм³.

ПАР [4-(2-пиридил-азо)-резорцин], раствор массовой концентрации 0,2 г/дм³, готовят перед употреблением.

Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор массовой концентрации 18,6 г/дм³.

Ниобий марок НБ1, НБ2, НБ3 по ГОСТ 16099; марок НБШ00, НБШ0, НБШ1 по ГОСТ 16100.

Стандартные растворы ниобия.

Раствор А: 0,1 г ниобия помещают в кварцевый стакан, прибавляют 2,5 г сернокислого натрия, 2—3 см³ серной кислоты и сплавляют в муфельной печи при 700—800 °С до образования прозрачного плава и удаления паров серной кислоты. Плав охлаждают, растворяют при нагревании в 50 см³ раствора виннокислого аммония, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, приливают 450 см³ раствора виннокислого аммония, доливают водой до метки и перемешивают; годен к употреблению в течение 3 мес.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0001 г ниобия.

Раствор Б: 20 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед употреблением.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00002 г ниобия.

Сталь или искусственная смесь для контрольного опыта, не содержащая ниобий, отличающаяся от испытуемой стали по массовым долям: меди — не более чем на 0,5 %, хрома — 5 %, кобальта — 10 %.

6.3 Проведение анализа

6.3.1 При массовой доле ниобия свыше 0,1 % навеску 0,1 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 5—20 см³ соляной кислоты, через 20—30 мин добавляют 1—3 см³ азотной кислоты и продолжают растворение. Раствор выпаривают досуха. Остаток в том же стакане сплавляют при 700—800 °С с 2,6 г сернокислого натрия и 2—3 см³ серной кислоты. К охлажденному плаву добавляют 50 см³ раствора виннокислого аммония и умеренно нагревают до растворения солей. После растворения солей охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 6 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют раствор сернокислого натрия и виннокислого аммония в соответствии с таблицей 6.

Таблица 6

Массовая доля ниобия, %	Объем аликвотной части раствора, см³	Объем раствора сернокислого натрия и виннокислого аммония, см³	Масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г
От 0,01 до 0,10 включ.	10	—	0,100
Св. 0,10 » 1,00 »	10	—	0,010
» 1,00 » 2,00 »	5	5	0,005
» 2,00 » 4,00 »	2	8	0,002
» 4,00 » 8,00 »	1	9	0,001

Приливают 20 см³ раствора соляной кислоты (1:5), 1 см³ раствора трилона Б, 5 см³ раствора ПАР, доливают водой до метки и перемешивают. Через 60 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 536 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта. Массовую долю ниобия находят по градуировочному графику.

6.3.2 При массовой доле ниобия до 0,1 % навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 400—500 см³. При отсутствии в сталях вольфрама или при его массовой доле до 5,0 % к навеске добавляют 2 см³ раствора вольфрамовокислого натрия. Навеску растворяют в 40 см³ смеси

соляной и азотной кислот (1:3). Раствор упаривают до объема 5 см^3, приливают 30 см^3 раствора соляной кислоты (1:2) и растворяют соли при нагревании. Раствор разбавляют водой до 180—190 см^3, прибавляют 0,2 г аскорбиновой кислоты, 2 г хлористого аммония и нагревают до кипения.

Прибавляют 30 см^3 раствора метилового фиолетового или кристаллического фиолетового, затем постепенно при перемешивании приливают 20 см^3 раствора таннина, кипятят в течение 2—3 ч, поддерживая постоянный объем. Прибавляют немного бумажной массы, 50 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и оставляют на ночь. Через 12 ч осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр и промывают 5—6 раз холодным раствором соляной кислоты (1:25). Осадок помещают в кварцевый стакан, озоляют, прокаливают при 700—800 °С и сплавляют с 2,6 г сернокислого натрия и 2—3 см^3 серной кислоты. Далее поступают, как указано в 6.3.1.

6.3.3 Построение градуировочного графика

Массу навески стали или искусственной смеси для контрольного опыта обрабатывают в соответствии с 6.3.1 или 6.3.2 до получения раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3. В одиннадцать мерных колб вместимостью 50 см^3 приливают аликвотные части раствора в соответствии с таблицей 6 и в десять из них 0,55; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0 см^3 стандартного раствора Б. Раствор одиннадцатой колбы служит раствором сравнения.

Далее поступают, как указано в 6.3.1. По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массовым долям ниобия строят градуировочный график.

6.4 Обработка результатов

Обработка результатов — по 4.4.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Сталь. Определение содержания ниобия. Спектрофотометрический метод с реагентом ПАР (ИСО 9441—88)

А.1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод определения ниобия с реагентом ПАР во всех типах сталей при массовой доле от 0,005 % до 1,3 %.

А.2 Сущность метода

Метод основан на растворении навески пробы в соляной кислоте с последующим окислением пероксидом водорода, осаждении ниобия и тантала фениларсоновой кислотой с использованием циркония в качестве носителя (коллектора), образовании комплекса ниобия с 4-(2-пиридилазо)-резорцинолом (ПАР) в среде виннокислого натрия с pH 6,3, установленном при помощи раствора ацетата натрия.

Спектрофотометрическое измерение окрашенного соединения выполняют при длине волны 550 нм.

А.3 Реактивы

В процессе анализа, если нет других указаний, используют реактивы установленной аналитической степени чистоты и только дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

А.3.1 Железо, ос. ч., не содержащее ниобий.

А.3.2 Сульфат калия кислый ($KHSO_4$).

А.3.3 Кислота соляная, ρ 1,19 г/см^3.

А.3.4 Кислота соляная, разбавленная 1:9.

А.3.5 Кислота серная, разбавленная 1:1.

А.3.6 Кислота серная, разбавленная 1:4.

А.3.7 Водорода пероксид, 300 г/дм^3.

А.3.8 Натрия гидроксид, раствор 120 г/дм^3; хранить в полиэтиленовом сосуде.

А.3.9 Циркония нитрат, раствор в соляной кислоте 3 г/дм^3.

Растворяют 0,3 г нитрата циркония в 50 см^3 соляной кислоты, (1:4), фильтруют через плотную фильтровальную бумагу, разбавляют до 100 см^3 водой и перемешивают.

А.3.10 Натрия ацетат, буферный раствор со значением pH 6,3: растворяют 350 г трехводного ацетата натрия в 700 см^3 воды, добавляют 5,5 см^3 ледяной уксусной кислоты, ρ 1,05 г/см^3, разбавляют до 1000 см^3 и

перемешивают. Доводят значение до pH 6,3 добавлением небольших количеств уксусной кислоты или раствора гидроксида натрия. Для измерения pH используют pH-метр.

А.3.11 Кислота винная, раствор 100 г/дм^3.

А.3.12 Кислота фениларсоновая [$C_6H_5AsO(OH)_2$], раствор 40 г/дм^3.

А.3.13 Кислота фениларсоновая, 0,5 г/дм^3.

А.3.14 Соль динатривая этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА. Na_2), ($C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2{\cdot}2H_2O$), раствор 15 г/дм^3: растворяют 15 г двухводной ЭДТА. Na_2 в воде, разбавляют до 1000 см^3 и перемешивают; хранят в полиэтиленовом сосуде.

А.3.15 4-(2-пиридилазо)-резорцинол (ПАР) ($C_{11}H_9N_3O_2$), моно- или динатриевая соль, раствор 0,6 г/дм^3.

А.3.16 Ниобий, стандартный раствор 0,200 г/дм^3: взвешивают 0,1431 г оксида ниобия с погрешностью ± 0,0001 г и помещают в платиновый тигель. Сплавляют с 3,5 г гидросульфата калия. Охлаждают и растворяют в 40 см^3 раствора винной кислоты, добавляют еще 160 см^3 винной кислоты. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 0,200 мг ниобия.

А.4 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и спектрофотометр.

Мерная посуда должна быть класса А.

А.5 Отбор проб

Пробоотбор выполняют в соответствии с ГОСТ 7565.

А.6 Проведение анализа

А.6.1 Навеска пробы

Взвешивают 1,0 г испытуемого образца (масса m) с погрешностью ± 1 мг.

А.6.2 Контрольный опыт

Параллельно с определением по той же методике выполняют контрольный опыт, используя те же количества всех реагентов и ту же кювету, как и в определении, но вместо навески образца берут железо.

А.6.3 Определение

А.6.3.1 Растворение навески

Помещают навеску в невысокий стакан вместимостью 400 см^3, добавляют 40 см^3 соляной кислоты (А.3.3), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до прекращения действия растворителя. Раствор слегка охлаждают и добавляют осторожно 5 см^3 пероксида водорода. Кипятят раствор 1 мин, разбавляют приблизительно до 200 см^3 теплой водой и добавляют 5 см^3 раствора нитрата циркония.

А.6.3.2 Отделение ниобия

Нагревают раствор, приготовленный по А.6.3.1, до кипения и добавляют 25 см^3 кипящего раствора фениларсоновой кислоты (А.3.12). Кипятят в течение 5 мин, добавляют небольшое количество фильтробумажной массы, хорошо перемешивают и оставляют на 10 мин.

Фильтруют через слой фильтробумажной массы, оттирают частицы осадка со стен стакана стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Промывают фильтр с осадком попеременно горячей соляной кислотой (А.3.4) и охлажденным раствором фениларсоновой кислоты (А.3.13) до полного отмывания от солей железа. Окончательно промывают несколько раз холодным раствором фениларсоновой кислоты (А.3.13). Переносят фильтр с осадком в кварцевый тигель. Высушивают, затем нагревают до полного обугливания при возможно низкой температуре. Озоляют и окончательно прокаливают при 800 °С не менее 15 мин. Охлаждают в эксикаторе, добавляют несколько капель серной кислоты (А.3.5) и очень осторожно выпаривают досуха. Прокаливают до удаления триоксида серы.

А.6.3.3 Приготовление испытуемого раствора

Добавляют 2 г гидросульфата калия к полученному остатку и осторожно сплавляют до получения прозрачного плава. Охлаждают, растворяют плав в 50 см^3 теплой винной кислоты и переносят раствор в стакан вместимостью 400 см^3. Добавляют 50 см^3 воды и перемешивают.

Добавляют 25 см^3 раствора гидроксида натрия и охлаждают. Доводят pH раствора приблизительно до 6,0 (контролируя pH-метром) добавлением серной кислоты (А.3.6) или раствора гидроксида натрия, в зависимости от необходимости. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

А.6.3.4 Развитие окраски

Отбирают аликвотную часть от испытуемого раствора, приготовленного по А.6.3.3, объем аликвотной части зависит от ожидаемого содержания ниобия в образце, как указано в таблице А.1.

Таблица А.1

Ниобий, %	Объем аликвотной части раствора, см^3
До 0,26	25,0
Св. 0,26 » 0,65 включ.	10,0
» 0,65 » 1,3 »	5,0

Помещают аликвотную часть в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Пипеткой добавляют 10 см^3 раствора ЭДТА. Na_2, 10 см^3 раствора ПАР и 10 см^3 буферного раствора ацетата натрия, хорошо перемешивают после добавления каждого раствора. Оставляют раствор на 15 мин при температуре приблизительно 20 °С, затем разбавляют до метки водой и перемешивают. Окраска раствора изменяется еще 30 мин.

А.6.3.5 Спектрофотометрическое измерение

Выполняют спектрофотометрическое измерение при длине волны 550 нм после установления спектрофотометра на нулевую абсорбцию относительно воды. Используют 4 см кюветы для содержания ниобия до 0,06 % и 1 см кюветы — свыше 0,06 %.

А.6.4 Построение градуировочного графика

А.6.4.1 Приготовление градуировочных растворов

Отбирают по (1,0 ± 0,05) г железа в девять стаканов вместимостью 400 см^3. Добавляют объемы стандартного раствора ниобия, как указано в таблице А.2.

Таблица А.2

Стандартный раствор ниобия, см^3	Концентрация ниобия в фотометрируемом растворе, мкг/см3	Длина оптического слоя кюветы, см
0	0	1; 4
1,0	0,2	4
2,0	0,4	4
3,0	0,6	1; 4
5,0	1,0	1
7,0	1,4	1
9,0	1,8	1
11,0	2,2	1
13,0	2,6	1

Далее продолжают в соответствии с А.6.3.2—А.6.3.4, но во всех случаях берут аликвотную часть 25 см^3 (А.6.3.4).

А.6.4.2 Спектрофотометрические измерения

Выполняют спектрофотометрические измерения каждого раствора при длине волны 550 нм после установления на спектрофотометре нулевого значения абсорбции относительно воды. Используют кюветы длиной оптического слоя, как указано в таблице А.2. Получают значение абсорбции вычитанием значений абсорбции нулевого члена графика из абсорбции каждого градуировочного раствора в серии.

А.6.4.3 Построение градуировочного графика

По найденным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им значениям содержания ниобия (мкг/см^3) строят градуировочный график.

А.7 Обработка результатов

А.7.1 Расчетный метод

Из градуировочного графика, построенного по А.6.4.3, находят концентрацию ниобия, соответствующую абсорбции окрашенного испытуемого раствора, измеренной по А.6.3.5.

Содержание ниобия, %, находят по формуле

$$(C_{Nb1} - C_{Nb0}) \cdot \frac{1}{10^6} \cdot \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{V_f}{m} \cdot 100 = (C_{Nb1} - C_{Nb0}) \cdot \frac{1}{10^6} \cdot \frac{250}{V_1} \cdot \frac{100}{m} \cdot 100 = (C_{Nb1} - C_{Nb0}) \cdot \frac{25}{10 \cdot V_1 \cdot m}, \quad (A.1)$$

где C_{Nb1} — концентрация ниобия в испытуемом растворе, мкг/см^3;

C_{Nb0} — концентрация ниобия в растворе контрольного опыта, мкг/см^3;

V_0 — объем испытуемого раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части, см^3;

V_f — объем окрашенного испытуемого раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

УДК 669.15—194.543.06:006.354 МКС 77.080.20 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: стали легированные и высоколегированные, методы определения, ниобий

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Подписано в печать 26.12.2005. Формат 60x84$^1/_8$. Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,60. Тираж 64 экз. Зак. 4. С 2312.

ФГУП «Стандартинформ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «Стандартинформ» на ПЭВМ.
Отпечатано во филиале ФГУП «Стандартинформ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru