УДК 669.85/.86.018:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ И ЛИГАТУРЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Рентгенофлуоресцентный метод определения циркония, молибдена, вольфрама и тантала в сплавах на основе ниобия

ГОСТ 25278.15—87

Alloys and foundry alloys of rare metals. X-ray fluorescence method for determination of zirconium, molybdenum, tungsten and tantalum 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 рентгенофлуоресцентный метод определения циркония (от 0,2 до 2,5 %), молибдена (от 0,5 до 6 %), вольфрама (от 2 до 12 %) и тантала (от 0,15 до 1,5 %) в сплавах на основе ниобия.

Метод основан на возбуждении атомов пробы первичным рентгеновским излучением, регистрации флуоресцентных рентгеновских спектров образцов сравнения и анализируемых проб и определении элементов по уравнениям множественной регрессии.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

Спектрометр рентгеновский флуоресцентный типа СРМ-18, СРМ-20, ПВ 1400 фирмы „Филипс" (рентгеновская трубка с палладиевым или серебряным анодом) или аналогичный с метрологическими характеристиками, не уступающими характеристикам названных спектрометров.

Управляющая электронно-вычислительная машина с объемом оперативной памяти не менее 16 К и набором периферийных устройств.

Пресс гидравлический НТР-40 фирмы „Герцог" (ФРГ), П-10 или аналогичный с усилием не менее 10 т.

Пресс-форма стальная или из твердого сплава.

gost.e-ecolog.ru

Изложница из дюралюминия диаметром 40 мм.

Смеситель электромеханический типа Spex 8000–11 (США), Пульверизете-7 фирмы Фрич (ФРГ) или аналогичный.

Электропечь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру до 1100°С.

Весы аналитические.

Весы технические.

Плитка электрическая с закрытой спиралью.

Тигли кварцевые высокие вместимостью 40 или 50 $см^3$.

Тигли платиновые высокие вместимостью 25 $см^3$.

Стаканы стеклянные лабораторные вместимостью 50 $см^3$.

Колбы конические вместимостью 250 $см^3$.

Воронки стеклянные конические.

Колбы мерные вместимостью 100, 250 $см^3$.

Пипетки вместимостью 5 $см^3$ с делениями.

Пипетки вместимостью 25 $см^3$ без делений.

Микробюретка вместимостью 10 $см^3$ с ценой деления 0,02 $см^3$.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172–76.

Кислота серная по ГОСТ 4204–77.

Водорода перекись по ГОСТ 10929–76.

Аммоний щавелевокислый по ГОСТ 5712–78, раствор 40 г/$дм^3$.

Аммиак водный по ГОСТ 3760–79.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769–78.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300–72.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556–81.

Кислота борная по ГОСТ 9656–75.

Литий тетраборнокислый безводный (лития тетраборат).

Молибден металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,95 % молибдена.

Молибдена (VI) окись, для спектрального анализа.

Вольфрам металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,95 % вольфрама.

Вольфрама (VI) окись, ос. ч.

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

Ниобия пятиокись по ГОСТ 23620–79.

Тантала (V) окись, ос. ч.

Циркония (IV) окись, ос. ч.

Цирконий металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,95 % циркония.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428–73.

Стандартный раствор молибдена, содержащий 1 мг/$см^3$ молибдена: 0,1 г металлического молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и растворяют при слабом нагревании (около 200°С) в 20 $см^3$ перекиси водорода, накрыв колбу стеклянной конической воро-

кой. После полного растворения навески добавляют осторожно, по каплям, 2 $см^3$ раствора аммиака и снова нагревают до обесцвечивания раствора. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Стандартный раствор вольфрама, содержащий 5 $мг/см^3$ вольфрама: 0,5 г металлического вольфрама помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и растворяют при слабом нагревании (около 200°С) в 30 $см^3$ перекиси водорода, накрыв колбу стеклянной конической воронкой. После полного растворения навески добавляют осторожно, по каплям, 4 $см^3$ раствора аммиака и снова нагревают до обесцвечивания раствора. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Стандартный раствор циркония, содержащий 0,5 $мг/см^3$ циркония: 0,05 г металлического циркония помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и растворяют при умеренном нагревании (около 300°С) в 6 $см^3$ концентрированной серной кислоты с 1 г сернокислого аммония, накрыв стакан часовым стеклом.

После полного растворения навески добавляют 0,5 $см^3$ раствора перекиси водорода, разбавляют водой до 30 $см^3$, перемешивают до полного растворения солей; полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Стандартный раствор тантала, содержащий 0,5 $мг/см^3$ тантала: 0,061 г пятиокиси тантала помещают в кварцевый тигель вместимостью 50 $см^3$, добавляют 2 г пиросульфата калия, несколько капель (около 0,5 $см^3$) концентрированной серной кислоты и сплавляют в муфельной печи при температуре 900–950°С. Если сплавление происходит неполностью, то плав охлаждают, добавляют 1 $см^3$ серной кислоты и вновь сплавляют до получения жидкого прозрачного плава. Плав охлаждают и растворяют при нагревании в 15–20 $см^3$ раствора щавелевокислого аммония; переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$; доводят до метки водой.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Приготовление образцов сравнения (ОС)

В шесть кварцевых тиглей вводят из микробюретки последовательно различные объемы стандартных растворов циркония, молибдена, вольфрама и тантала (табл. 1) и осторожно упаривают (не допуская разбрызгивания!) до объема 0,3–0,5 $см^3$. При массе элементов в образцах сравнения более 10 мг допускается введение навески металла (табл. 1).

Затем вводят в тигли различные по массе навески ниобия – основы сплава (табл. 1), добавляют 10 г пиросернокислого калия, несколько капель концентрированной серной кислоты, помещают тигли в муфельную электропечь и проводят сплавление при температуре 750–800°С до получения прозрачного плава.

Обозначение образца сравнения	Объем стандартного раствора определяемого элемента, $см^3$				Масса элемента в образце сравнения, мг					Расчетное значение массовых долей, определяемых компонентов сплава в образце сравнения, %				
	Zr	Mo	W	Ta	Zr	Mo	W	Ta	Nb	Zr	Mo	W	Ta	Nb
ОС 1	10,0	10,0	4,0	15,0	5,0	10,0	20,0	7,5	457,5	1,0	2,0	4,0	1,5	91,5
ОС 2	5,0	30,0	8,0	4,0	2,5	30,0	40,0	2,0	420,5	0,5	6,0	8,0	0,4	85,1
ОС 3	25,0	5,0	12,0	6,0	12,5	5,0	60,0	3,0	419,5	2,5	1,0	12,0	0,6	83,9
ОС 4	7,5	25,0	10,0	10,0	3,75	25,0	50,0	5,0	416,25	0,75	5,0	10,0	1,0	83,25
ОС 5	2,0	2,5	2,0	1,5	1,0	2,5	10,0	0,75	485,75	0,2	0,5	2,0	0,15	97,15
ОС 6	15,0	17,5	6,0	5,0	7,5	17,5	30,0	2,5	442,5	1,5	3,5	6,0	0,5	88,5

Тигель охлаждают до комнатной температуры, плав выбивают из тигля, дробят и измельчают на электромеханическом смесителе до диаметра частиц 71 мкм (время измельчения ~ 1 мин). Перед измельчением камеру смесителя протирают ватным тампоном, смоченным спиртом. Расход ваты – 2 г и спирта – 1 см^3 на одну операцию.

Процедуру приготовления образцов сравнения проводят не менее двух раз, получая таким образом не менее двух независимо приготовленных образцов сравнения каждого из шести составов, указанных в табл. 1.

3.2. Приготовление излучателей из образцов сравнения

Примерно 4–5 г борной кислоты засыпают в пресс-форму и прессуют при усилии 10–20 кН (1–2 тс), затем пуансон пресс-формы извлекают, насыпают на спрессованную подложку из борной кислоты не менее 6 г ОС и прессуют при усилии 100 кН (10 тс). Допускается прессовать излучатели из ОС без подложки. Для этого не менее 8 г ОС засыпают в пресс-форму и прессуют излучатель при усилии 100 кН (10 тс). Излучатели из ОС, спрессованные без подложки, допускается использовать взамен излучателей из ОС, спрессованных на подложке.

Перед прессованием каждого последующего излучателя детали пресс-формы протирают ватным тампоном, смоченным спиртом. Расход ваты – 2 г и спирта 1 см^3 на одну операцию.

Массу материала подложки и измельченного плава пробы для приготовления таблеток излучателей взвешивают с погрешностью не более 0,5 г.

3.3. Приготовление излучателей из реперных и проверочных образцов

Готовят один реперный образец (РО) на стеклообразующей основе (двуокиси кремния и тетрабората лития): 25 г тетрабората лития, 3 г двуокиси кремния, 2 г пятиокиси ниобия, 1 г трехокиси вольфрама, 0,4 г трехокиси молибдена, 0,1 г двуокиси циркония, 0,2 г пятиокиси тантала помещают в платиновый тигель и сплавляют в муфельной печи при температуре 1000–1050°С в течение 30–40 мин. После сплавления содержимое тигля переливают в изложницу из дюралюминия, охлаждают на воздухе до комнатной температуры, извлекают из изложницы и маркируют.

Готовят два проверочных образца: № 1 и № 2. В качестве проверочных образцов используют пробы сплавов, в которых содержания определяемых элементов находятся в указанных в табл. 2 интервалах.

Таблица 2

Номер проверочного образца	Массовая доля циркония, %	Массовая доля молибдена, %	Массовая доля вольфрама, %	Массовая доля тантала, %
1	0,75–1,0	2,0–2,5	4,5–5,5	0,2–0,4
2	1,25–1,5	4,5–5,5	10,5–11,5	1,1–1,4

Излучатели из проверочных образцов готовят так же, как и излучатели из образцов сравнения (см. п. 3.2) после получения пиросульфатного плава по п. 3.1.

Излучатели из реперного образца и проверочных образцов при отсутствии механических повреждений (царапин, выбоин и т. п.) считают годными до тех пор, пока погрешность, связанная с их неоднородностью, не превышает сумму основной аппаратурной и теоретической статистической погрешностей более чем в 1,3 раза.

Количественную оценку погрешности, связанной с неоднородностью образца, проводят по отраслевой документации.

3.4. Подготовка прибора к работе

Подготовку прибора с управляющей ЭВМ к работе и эксплуатацию осуществляют согласно инструкции по эксплуатации и обслуживанию. Режим работы рентгеновской трубки – 40 кВ, 50 мА.

3.5. Градуировка прибора

При градуировке используют один излучатель, приготовленный из реперного образца, и по одному излучателю, приготовленному из каждого ОС. Каждый излучатель помещают в кювету (предварительно протертую ватой, смоченной в спирте из расчета 1 г ваты и 0,5 $см^3$ спирта), затем кюветы с излучателями последовательно загружают в рентгеновский спектрометр.

Измерение каждого излучателя производят один раз при экспозиции 100 с. Отсчеты интенсивности автоматически выводятся на печатающее устройство и в память ЭВМ.

Градуировку производят с помощью ЭВМ и соответствующего программного комплекса. Согласно инструкции по эксплуатации программного комплекса находят коэффициенты регрессионных уравнений. Для этого в память ЭВМ вводят градуировочную информацию: полученные, как указано выше в п. 3.5, отсчеты интенсивностей аналитических линий для реперного образца и образцов сравнения, значения содержания элементов в ОС1–ОС6 из табл. 1 и вид уравнения множественной регрессии для каждого определяемого элемента, приведенный ниже:

$$C_i = a_{0,i} + a_i \frac{N_{i,\text{пр}}}{N_{i,\text{р}}},$$

где C_i – определяемая массовая доля (в процентах) циркония, молибдена, вольфрама или тантала;

$a_{0,i}$ – коэффициенты регрессионных уравнений;

$N_{i,\text{пр}}$ – отсчет интенсивности – число зарегистрированных за установленное время экспозиции импульсов, характеризующее интенсивность аналитической линии циркония, молибдена, вольфрама, тантала, соответственно, измеренное для излучателя, приготовленного из навески анализируемой пробы или навески проверочного образца;

$N_{i,\text{р}}$ – то же, для излучателя, приготовленного из навески реперного образца.

После окончания градуировки ЭВМ печатает значения коэффициентов градуировочных уравнений.

Градуировку прибора по образцам сравнения ОС1–ОС6 проводят с целью уточнения коэффициентов градуировочных уравнений 1 раз в месяц.

3.6. Подготовка проб к анализу

Навеску анализируемой пробы массой 0,5 г помещают в кварцевый тигель, добавляют 10 г пиросернокислого калия, несколько капель концентрированной серной кислоты, помещают тигель в муфельную электропечь и проводят сплавление при температуре 750–800 °С до получения прозрачного плава. Тигель охлаждают до комнатной температуры, плав выбивают из тигля, взвешивают, добавляют пиросернокислый калий до общей массы 10,5 г, дробят и измельчают до диаметра частиц ~ 71 мкм (время измельчения на механическом смесителе – 1 мин).

3.7. Аттестация излучателей проверочных образцов

Излучатели реперного и проверочного образцов помещают в кюветы. Кюветы с излучателями загружают в спектрометр и проводят измерения согласно инструкции по эксплуатации и обслуживанию. Рассчитывают на ЭВМ содержания определяемых элементов, соответствующие измеренным интенсивностям линий, для излучателей проверочных образцов № 1 и 2. Подробно процедура измерения и обработка результатов анализа описана ниже в разд. 4 и п. 5.1. Значения массовых долей определяемых элементов (в процентах), присваиваемые излучателям проверочных образцов № 1 и 2, находят многократным анализом ($n \geqslant 20$).

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Из каждой пробы готовят два излучателя. Для приготовления одного излучателя навеску измельченного плава массой не менее 6 г засыпают в пресс-форму и прессуют излучатель при усилии 10 тс. Излучатели прессуют на подложке из борной кислоты или другого аналогичного связующего материала, как указано в п. 3.2.

Излучатели, спрессованные из анализируемых проб, помещают в кюветы, предварительно протертые ватой, смоченной в спирте (из расчета 1 г ваты и 0,5 $см^3$ спирта). В такие же кюветы помещают один излучатель, изготовленный из реперного образца, и два излучателя, изготовленных из проверочного образца № 1 или № 2 (в зависимости от состава сплава).

Кюветы с излучателями последовательно загружают в спектрометр и проводят измерения согласно инструкции по эксплуатации и обслуживанию прибора.

Перед началом измерений производят измерение интенсивности аналитических линий всех определяемых элементов для излучателя из реперного образца. При этом производят два измерения интенсивности каждой аналитической линии для одного излучателя с экспозицией по 100 с; их результаты усредняют и далее поступают, как указано в п. 5.2.

При удовлетворении требований п. 5.2 производят измерения интенсивности аналитических линий определяемых элементов для остальных излучателей. Измерения выполняют в автоматическом или в автономном режиме.

При этом для каждого излучателя измерение интенсивности аналитических линий всех определяемых элементов производят при экспозиции 100 с.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Обработку информации проводят на электронной вычислительной машине, используя соответствующий программный комплекс. Для этого в память ЭВМ вводят градуировочную информацию (вид регрессионных уравнений для каждого определяемого элемента и численные значения коэффициентов этих уравнений) при работе в автоматическом режиме или градуировочную информацию, отсчеты интенсивностей линий от реперного, анализируемых и проверочных образцов (на перфоленте) при работе в автономном режиме. После окончания работы ЭВМ печатает на бланке результаты параллельных определений, полученные для первого и второго излучателей анализируемых и проверочных образцов.

Контроль стабильности условий анализа по содержаниям определяемых элементов в проверочном образце проводят, как указано в п. 5.3 настоящего стандарта. При удовлетворении требований п. 5.3 находят и сопоставляют друг с другом первый и второй результаты параллельных определений содержания каждого элемента, как указано в п. 5.4. При удовлетворении требований п. 5.4 находят для каждого определяемого элемента результат анализа.

5.2. Контроль стабильности работы аппаратуры по интенсивностям линий определяемых элементов от реперного образца

Контроль стабильности работы аппаратуры по интенсивностям аналитических линий определяемых элементов от реперного образца выполняют для учета аппаратурного дрейфа, используя излучатель, приготовленный согласно п. 3.3. Контроль выполняют согласно инструкции по эксплуатации спектрометра.

5.3. Контроль стабильности условий анализа по содержаниям определяемых элементов в проверочном образце

5.3.1. Контроль стабильности условий анализа по содержаниям определяемых элементов ведут по проверочному образцу № 1 и 2 в зависимости от содержания определяемых элементов в пробе. Этот контроль проводят при анализе каждой пробы (или группы проб) продукции. При этом используют два излучателя соответствующего проверочного образца, приготовленного по п. 3.3.

5.3.2. За первый из двух результатов параллельных определений каждого из элементов в проверочном образце принимают массовую долю соответствующего элемента (в %), найденную для первого излучателя, а за второй

результат принимают массовую долю того же элемента, найденную для второго излучателя, приготовленного из того же проверочного образца. Разность двух результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $p = 0,95$ не должна превышать значений допускаемого расхождения двух результатов параллельных определений ($d_п$), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения двух результатов параллельных определений $d_п$, %	Допускаемые расхождения двух результатов анализа $d_а$, %
Цирконий	0,20 1,00 2,50	0,02 0,07 0,13	0,03 0,1 0,2
Молибден	0,50 3,0 6,00	0,04 0,2 0,35	0,06 0,3 0,5
Вольфрам	2,00 7,0 12,0	0,15 0,5 0,7	0,25 0,8 1,1
Тантал	0,15 0,70 1,50	0,02 0,05 0,1	0,03 0,08 0,15

5.3.3. Если расхождения между результатами параллельных определений не превышают величин, указанных в табл. 3, то вычисляют результат анализа – среднее арифметическое первого и второго результата параллельных определений данного элемента в проверочном образце. Разность найденного результата анализа проверочного образца и принятого содержания данного элемента в проверочном образце с доверительной вероятностью $p = 0,95$ не должна превышать по абсолютной величине значения, равного $0,7d_а$, где $d_а$ – допускаемое расхождение результатов анализа для данного уровня содержания, взятое по табл. 3.

5.3.4. Если расхождения между результатами параллельных определений превышают допускаемые значения (табл. 3), то анализ группы проб и проверочного образца повторяют или выясняют и устраняют причины неудовлетворительного анализа.

5.4. Получение результатов параллельных определений и результата анализа

5.4.1. При удовлетворении требований, установленных в п.п. 5.2 и 5.3, за первый из двух результатов параллельных определений каждого из элементов в пробе принимают его массовую долю, найденную для первого излучателя, а за второй – массовую долю, найденную для второго излучателя, приготовленного из той же пробы.

Разность большего и меньшего из этих двух результатов параллельных определений с доверительной вероятностью $p = 0{,}95$ не должна превышать значений допускаемого расхождения двух результатов параллельных определений ($d_п$), приведенных в табл. 3.

5.4.2. Если расхождения двух результатов параллельных определений превышают значения, указанные в табл. 3, то проверяют качество подготовки излучателей из пробы и повторяют определения.

5.4.3. Разность двух результатов анализа с доверительной вероятностью $p = 0{,}95$ не должна превышать значений допускаемых расхождений ($d_а$), приведенных в табл. 3.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

ИСПОЛНИТЕЛИ

Е.Г. Намврина, Г.Н. Андрианова, А.П. Попов, С.Л. Шварцман, В.А. Шестаков

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 3760–79	2
ГОСТ 3769–78	2
ГОСТ 4204–77	2
ГОСТ 5556–81	2
ГОСТ 5712–78	2
ГОСТ 7172–76	2
ГОСТ 9428–73	2
ГОСТ 9656–75	2
ГОСТ 10929–76	2
ГОСТ 18300–72	2
ГОСТ 23620–79	2
ГОСТ 26472.0–85	2
ГОСТ 26473.0–85	1.1

gost.e-ecolog.ru