УДК 669.293:546.77.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИОБИЙ

Методы определения молибдена

Niobium. Methods for the determination of molybdenium

ГОСТ 18385.3—79

Взамен ГОСТ 18385.4—73

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 30 мая 1979 г. № 1968 срок действия установлен

с 01.07. 1980 г.
до 01.07. 1985 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод (от 0,004 до 0,04%) и спектральный метод определения молибдена (от 0,002 до 0,05%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА (при массовой доле от 0,004 до 0,04%)

Метод основан на разложении образца сплавлением навески с гидроокисью натрия, отделении молибдена от основы обработкой плава водой экстракции комплексного соединения молибдена с дитиолом амилацетатом (или хлороформом) и измерении оптической плотности экстракта.

Массовую долю молибдена и вольфрама можно определять из разных аликвотных частей одного раствора пробы.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-60.

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

Тигли никелевые.

Молибдена трехокись, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х. ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, х. ч.

gost.e-ecolog.ru

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Микробюретка.

Суспензия цинк-дитиола: 0,1 г цинк-дитиола растирают в фарфоровой ступке с минимальным количеством спирта и разбавляют тем же спиртом до 25 мл. Перед применением суспензию взбалтывают.

Пипетка с поршнем.

Амилацетат, х. ч.

Хлороформ.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, х. ч., 15%-ный раствор.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64, х. ч.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. *Приготовление стандартного раствора молибдена и раствора А*

Стандартный раствор 0,1 г молибдена, содержащий не менее 99,5% молибдена, растворяют в 15%-ном растворе перекиси водорода, приливают избыток аммиака, раствор кипятят до обесцвечивания и удаления перекиси водорода. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг молибдена.

Раствор А. 10 мл стандартного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, доводят объем водой до метки.

1 мл раствора А содержит 0,01 мг молибдена.

2.2.2. В стаканы вместимостью 50 мл приливают 0,30; 0,50; 0,70; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 мл раствора А, доливают водой до 15 мл, затем прибавляют 15 мл соляной кислоты и перемешивают. Добавляют 2 мл суспензии цинк-дитиола и оставляют на 15 мин, перемешивая. Растворы переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипетки с поршнем 5 мл амилацетата (или хлороформа), взбалтывают 1 мин и после расслаивания фаз водную фазу отбрасывают.

Полученные экстракты последовательно переводят в сухую кювету фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 3—10 мм, а при массе молибдена в растворе более 14 мкг— в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 3—5 мм. Покрывают кювету крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта как указано в ГОСТ 13835.0—79 при длине волны 660 нм со светофильтром № 6. В качестве нулевого раствора применяют воду.

2.3. Проведение анализа

0,3—0,5 г стружки ниобия (при массовой доле молибдена до 0,02% берут 0,5 г, свыше 0,02% — 0,3 г) помещают в никелевый тигель, где предварительно расплавлен 1 г гидроокиси натрия,

добавляют еще 3 г гидроокиси натрия, помещают тигель в холодный муфель, доводят температуру до 800—850°С и сплавляют до получения однородного плава. Тигель с расплавом охлаждают и обрабатывают 60 мл воды в стакане вместимостью 150—200 мл при кипячении.

После охлаждения раствор с осадком переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, разбавляют водой до метки, тщательно перемешивают и оставляют для отстаивания осадка. Отбирают 10—15 мл прозрачного раствора в стакан вместимостью 50—70 мл, разбавляют водой до 15 мл, приливают 15 мл соляной кислоты, перемешивают, приливают 2 мл суспензии цинкдитиола и оставляют на 15 мин, перемешивая. Раствор переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 мл амилацетата (или хлороформа), используют тот экстрагент, который применялся при приготовлении растворов сравнения, и взбалтывают 1 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают, а экстракт переводят в сухую кювету и измеряют его оптическую плотность (п. 2.2.2).

Одновременно с анализом в тех же условиях проводят два параллельных контрольных опыта. Оптическая плотность раствора контрольного опыта не должна превышать 0,01. Из значения оптической плотности анализируемого раствора вычитают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу молибдена в растворе находят по градуировочному графику.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m \cdot 100 \cdot 100}{m_1 \cdot V \cdot 1000 \cdot 1000},$$

где m — масса молибдена, найденная по градуировочному графику, мкг;

V — объем аликвотной части, мл;

m_1 — масса навески, г.

Разность результатов двух параллельных определений и результатов двух анализов не должна превышать величин абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

2.4.2. *Проверка правильности результатов*

Правильность результатов анализа контролируют методом добавок. В три никелевых тигля помещают по 1 мл основного раствора сравнения (по 0,1 мг молибдена) и выпаривают досуха при осторожном нагревании. В каждый тигель добавляют по 1 г

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
0,004	0,001
0,01	0,002
0,02	0,003
0,04	0,005

гидроокиси натрия, нагревают до расплавления и вводят 0,5 г ниобия, массовая доля молибдена в котором установлена по пп. 2.3; 2,4, и составляет около 0,02%. Добавляют в тигли по 3 г гидроокиси натрия, помещают в муфель и далее анализируют по пп. 2.3; 2.4.

За результат анализа образца с добавкой принимают среднее арифметическое из полученных трех результатов единичных определений. Найденное значение добавки — разность между результатом анализа образца с добавкой и первоначально полученным результатом анализа того же образца без добавки — должно быть в пределах 0,02±0,0025%.

Если же найденное значение добавки выходит за указанные пределы, то контроль правильности результатов повторяют, увеличивая число навесок до шести и получая результат анализа образца с добавкой как среднее арифметическое из шести результатов единичных определений. Найденное при этом значение добавки должно быть в пределах 0,02±0,0021%.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА (при массовой доле от 0,002 до 0,05%)

Метод основан на зависимости интенсивности спектральной линии молибдена от его массовой доли в образце ниобия при возбуждения спектра в дуге постоянного тока.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрограф дифракционный ДФС-13 с решеткой 1200 штр/мм (комплектная установка с универсальным штативом и с трехлинзовым конденсором).

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

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

Микрофотометр МФ-2 или аналогичный ему прибор.

Чашки платиновые, кварцевые или алундовые.

Весы аналитические.

Весы торсионные типа ВТ-500 или аналогичного типа.

Приспособление для заточки графитовых электродов.

Ступка и пестик ниобиевые или агатовые.

Ступка и пестик плексигласовые.

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, с углублением диаметром 4 мм и глубиной 3 мм (нижние).

Электроды графитовые марки ОСЧ—7—4 диаметром 6 мм, заточенные на конус с площадкой диаметром 1 мм (верхние).

Пластинки фотографические размером 9×12 см тип II или аналогичные, обеспечивающие нормальные почернения аналитических линий.

Серебро хлористое, х. ч.

Калий сернокислый, ос. ч.

Молибдена трехокись, ч.

Ниобия пятиокись, спектрально-чистая.

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

Проявитель по ГОСТ 10691.1—73.

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

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

3.2. Подготовка к анализу

3.2.1. *Приготовление основного образца сравнения (ООС),* содержащего 1% молибдена и 1% вольфрама (в расчете на массовую долю молибдена и вольфрама в смеси металлических ниобия, молибдена и вольфрама) на основе пятиокиси ниобия.

2,8038 г пятиокиси ниобия, 0,0300 г окиси молибдена и 0,0252 г окиси вольфрама перетирают в ниобиевой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч. Смесь просушивают под инфракрасной лампой до постоянной массы.

3.2.2. *Приготовление образцов сравнения (ОС)*

Образцы сравнения готовят из основного образца сравнения последовательным разбавлением пятиокисью ниобия, не содержащей молибдена и вольфрама, перетиранием смеси в плексигласовой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч и просушиванием под инфракрасной лампой до постоянной массы. Массовая доля молибдена и вольфрама в образцах сравнения (в процентах, в расчете на содержание металла в смеси металлов, при массе смеси металлов 2 г) и вводимые в смесь навески пятиокиси ниобия и разбавляемого образца указаны в табл. 2.

Образцы сравнения хранят в полиэтиленовых банках с крышками из полиэтилена.

3.2.3. *Приготовление буферной смеси, содержащей 70% хлористого серебра и 30% сернокислого калия*

Готовят перетиранием в ступке навесок указанных веществ. Полученную смесь хранят в полиэтиленовой светонепроницаемой банке с крышкой из полиэтилена.

Таблица 2

Обозначение образца сравнения	Массовая доля каждой из примесей, %	Масса навесок, г	
		пятиокиси ниобия	разбавляемого образца
ОС1	0,05	2,7180	0,1430(ООС)
ОС2	0,02	1,7166	1,1444(ОС1)
ОС3	0,01	1,4305	1,4305(ОС2)
ОС4	0,005	1,4305	1,4305(ОС3)
ОС5	0,002	1,7166	1,1444(ОС4)

3.3. Проведение анализа

0,5 г стружки ниобия промывают соляной кислотой в стеклянном стакане при нагревании. Кислоту сливают, промывают стружку дистиллированной водой и спиртом. Промытую стружку помещают в платиновую чашку и прокаливают в муфеле до постоянной массы, постепенно повышая температуру до 800°С. Из 1 г ниобия должно получиться 1,430 г пятиокиси ниобия. Полученную пятиокись тщательно перемешивают, отбирают от нее навеску 200 мг и перетирают в плексигласовой ступке с 100 мг буферной смеси. Подготовленный образец плотно набивают в углубления трех нижних электродов. Избыток материала, выступающий выше верхней кромки электрода, счищают шпателем. Электрод с образцом устанавливают в электрододержатель штатива и между этим и верхним электродом зажигают дугу постоянного тока. Ток дуги поддерживают равным 15±0,5 А. Межэлектродное расстояние 3 мм; экспозиция 30 с. Индекс шкалы длин волн спектрографа устанавливают так, чтобы участок спектра 430 нм оказался в середине спектрограммы.

Те же операции, за исключением перевода в пятиокись, выполняют с каждым из образцов сравнения.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. В каждой из спектрограмм фотометрированием находят почернения аналитических линий молибдена ($S_{л+ф}$) и фона рядом с линиями ($S_ф$) и вычисляют разность почернений ($\Delta S = S_{л+ф} - S_ф$). По трем значениям ΔS_1, ΔS_2, ΔS_3, полученным по трем спектрограммам, снятым для каждого образца, находят среднее арифметическое значение ($\overline{\Delta S}$).

Аналитические линии и области спектра для измерения фона указаны в табл. 3.

По результатам фотометрирования спектров образцов сравнения строят градуировочный график в координатах $\lg C - \overline{\Delta S}$, где $\lg C$ логарифм массовой доли молибдена в образце сравнения. Массовую долю молибдена в образце находят по результатам фотометрирования трех спектров при помощи градуировочного графика.

Таблица 3

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, %	Аналитическая линия, длина волны, нм	Фон спектра, область длин волн, нм, более
Молибден	0,002—0,01	429,32	429,32
Молибден	0,01—0,05	426,93	426,93

Разность наибольшего и наименьшего из результатов трех параллельных определений не должна превышать величин абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля молибдена, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
0,002	0,001
0,01	0,004
0,05	0,015

3.4.2. *Проверка правильности результатов*

Один из анализируемых образцов проверяемой серии переводят в пятиокись по п. 3.3. К 0,5 г пятиокиси добавляют 0,5 г второго образца сравнения (для первоначально найденной массовой доли молибдена в анализируемом образце, равной 0,01% или меньшей, чем 0,01%) или 0,5 г первого образца сравнения (для массовой доли молибдена в анализируемом образце 0,01—0,03%). Смесь тщательно перетирают в плексигласовой ступке под слоем спирта, высушивают под инфракрасной лампой и анализируют по пп. 3.3; 3.4.

Анализы правильны, если в первой смеси образца и добавки, за вычетом половины первоначально найденной массовой доли в образце, получено $0{,}01 \pm 0{,}003\%$, а во второй смеси $0{,}025 \pm 0{,}005\%$ молибдена.

Если результаты выходят за указанные пределы, то проверку правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные средние значения должны быть для первой смеси $0{,}01 \pm 0{,}002\%$, а для второй смеси $0{,}025 \pm 0{,}004\%$.

3.5. Проверка значения контрольного опыта

В углубление шести графитовых электродов, предварительно обожженных в течение 5 с в дуге постоянного тока $10 \pm 0{,}5$ А, помещают пятиокись ниобия или буферную смесь и фотографируют спектры по 3.3. В полученных спектрограммах фотометрируют плотности почернения аналитических линий молибдена (см. табл. 3). Разность почернения $S_{л+ф} - S_{ф}$ не должна превышать 0,02 единицы почернения.

Изменение № 1 ГОСТ 18385.3—79 Ниобий. Методы определения молибдена

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 11.10.84 № 3561 срок введения установлен

с 01.03.85

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицы измерения: мл на $см^3$.

Пункт 2.1. Заменить ссылку: ГОСТ 3760—64 на ГОСТ 3760—79.

Пункт 2.2.2. Заменить ссылку: ГОСТ 13835.0—79 на ГОСТ 18385.0—79.

Пункты 2.4.1, 3.4.1 дополнить абзацем: «Абсолютные допускаемые расхождения для промежуточных массовых долей молибдена рассчитывают методом линейной интерполяции».

Пункт 2.4.2. Второй абзац. Заменить значение: 0,02±0,0025 % на (0,0200±±0,0025) %;

третий абзац. Заменить значение: 0,02±0,0021 % на (0,0200±0,0021) %.

Пункт 3.4.2. Второй абзац. Заменить значение: 0,01±0,003 % на (0,010±0,003) %;

третий абзац. Заменить значение: 0,01±0,002 % на (0,010±0,002) %.

(ИУС № 1 1985 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 18385.3—79 Ниобий. Методы определения молибдена

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

Дата введения 01.07.90

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения молибдена от 0,004 до 0,04 %».

Пункты 2.1, 2.2.1, 2.2.2 изложить в новой редакции:

«2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-60 или аналогичного типа.

Печь муфельная.

Тигли никелевые.

Весы аналитические.

Микробюретка.

Воронки делительные вместимостью 50 см³.

Пипетка с поршнем.

Колбы мерные вместимостью 100, 1000 см³.

Стаканы вместимостью 50, 100, 250 см³.

Вода дистиллированная.

Молибден металлический высокой чистоты по ТУ 48—19—69—80, содержащий не менее 99,5 % молибдена.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Цинк-дитиол.

Суспензия цинк-дитиола: навеску цинк-дитиола массой 0,1 г растирают в фарфоровой ступке с минимальным количеством спирта и разбавляют тем же спиртом до 25 см³. Перед применением суспензию взбалтывают.

Амиловый эфир уксусной кислоты (амилацетат).

Хлороформ по ГОСТ 20015—88.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

2.2.1. *Приготовление стандартных растворов молибдена*

Раствор молибдена (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ молибдена: навеску металлического молибдена массой 0,1 г растворяют при нагревании в 5—10 см³ перекиси водорода. Приливают по каплям аммиак до обесцвечивания раствора, нагревают и кипятят несколько минут для разрушения перекиси водорода. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор молибдена (рабочий), содержащий 0,01 мг/см³ молибдена, готовят разбавлением запасного раствора водой в 10 раз в день употребления.

2.2.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью 50 см³ приливают 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 см³ рабочего стандартного раствора молибдена, что соответствует 3,0; 5,0; 7,0; 10; 15; 20 и 30 мкг молибдена, доливают водой до 15 см³, затем прибавляют 15 см³ соляной кислоты и перемешивают. Добавляют 2 см³ суспензии цинк-дитиола и оставляют на 15 мин, перемешивая. Растворы переводят в делительную воронку вместимостью 50 см³, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 см³ амилацетата (или хлороформа), взбалтывают 1 мин и после расслаивания фаз отбрасывают водную фазу.

Полученные экстракты последовательно переводят в сухую кювету фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 3 мм (при массе молибдена в фотометрируемом экстракте более 15 мкг) или 5 мм (при массе молибдена — менее 15 мкг). Покрывают кювету крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта на фотоэлектроколориметре, используя светофильтр с максимумом пропускания при длине волны 600 нм по отношению к воде.

gost.e-ecolog.ru

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам молибдена строят градуировочный график».

Раздел 3 исключить.

(ИУС № 3 1990 г.)