УДК 669.293:546.78.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

НИОБИЙ

Методы определения вольфрама

Niobium. Methods for the determination of tungsten

ГОСТ 18385.1—79

Взамен ГОСТ 18385.6—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 вольфрама (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 ВОЛЬФРАМА (при массовой доле вольфрама от 0,004 до 0,04%)

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

Влияние десятикратного весового избытка молибдена подавляется введением избытка восстановителя — треххлористого титана.

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

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр ФЭК-60 или аналогичный ему прибор.

gost.e-ecolog.ru

Перепечатка воспрещена

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

Тигли никелевые.

Весы аналитические.

Вольфрама трехокись, х. ч.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, х.ч. и 10%-ный раствор.

Микробюретка.

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

Пипетка с поршнем.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Суспензия цинк-дитиола; готовят следующим образом: 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.

Титан треххлористый, 15%-ный раствор: 0,5 г титана, содержащего не менее 99,9% титана, растворяют при нагревании в 10 мл соляной кислоты в стакане вместимостью 25—50 мл, покрытом часовым стеклом. Первоначальный объем 10 мл постоянно поддерживают добавлением соляной кислоты. Раствор хранят в темной склянке с притертой пробкой не более 3 сут.

Амилацетат, х. ч.

Хлороформ.

2.2. Подготовка к анализу

2.2.1. *Приготовление стандартного раствора вольфрама и раствора А*

Стандартный раствор. 0,126 г трехокиси вольфрама растворяют в нескольких миллилитрах 10%-ного раствора гидроокиси натрия; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 л и разбавляют водой до метки.

1 мл стандартного раствора содержит 0,1 мг вольфрама.

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 вольфрама.

2.2.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы вместимостью 50 мл приливают 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл раствора А, доливают водой до 15 мл, прибавляют 15 мл соляной кислоты и перемешивают. Приливают 8—10 капель раствора треххлористого титана (появление фиолетового окрашивания) и нагревают до кипения. Растворы слегка охлаждают, приливают 1 мл суспензии цинк-дитиола и переводят в цилиндры со стеклянной пробкой вместимостью 50—60 мл. Ци-

линдры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипеткой 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 5—10 мм, а при массе вольфрама в растворе более 24 мкг— в кювету с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм. Кювету покрывают крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта, как указано в ГОСТ 18385.0—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 вольфрама до 0,02% берут 0,5 г, свыше 0,02% — 0,3 г) помещают в никелевый тигель, где предварительно расплавлен на электроплитке 1 г гидроокиси натрия, добавляют еще 3 г гидроокиси натрия, тигель помещают в холодный муфель, доводят температуру до 800—850°С и сплавляют до получения однородного плава. Тигель с расплавом охлаждают и обрабатывают при кипячении 60 мл воды в стакане вместимостью 150—200 мл.

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 и перемешивают. Прибавляют 1,5 мл свежеприготовленного раствора треххлористого титана, оставляют на 10 мин при перемешивании и нагревают до кипения. Раствор слегка охлаждают, приливают 1 мл суспензии цинкдитиола и переводят в цилиндр вместимостью 50—70 мл со стеклянной пробкой. Цилиндры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, переводят в делительную воронку вместимостью 50 мл, приливают из микробюретки или пипеткой с поршнем 5 мл амилацетата (или хлороформа), используя тот экстрагент, который применялся при приготовлении растворов (см. п. 2.2.2), и взбалтывают 1 мин. После расслоения водную фазу отбрасывают, а экстракт переводят в сухую кювету и измеряют оптическую плотность (п. 2.2.2).

Одновременно с анализом в тех же условиях проводят два параллельных контрольных опыта для внесения в результат анализа соответствующей поправки.

Оптичесткая плотность раствора контрольного опыта не должна превышать 0,01. Из значения оптической плотности анализи-

руемого раствора вычитают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

Массу вольфрама в растворе пробы находят по градуировочному графику.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю вольфрама 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 вольфрама, 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 абсолютных допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

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

2.4.2. *Проверка правильности результатов*

Правильность результатов анализа контролируют методом добавок. В три никелевых тигля помещают по 1 мл стандартного раствора (по 0,1 мг вольфрама) и выпаривают досуха при осторожном нагревании. В каждый тигель добавляют по 1 г гидроокиси натрия, нагревают до расплавления и вводят 0,5 г ниобия, массовая доля вольфрама в котором 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 результатами анализа образца с добавкой и первоначально полученным результатом анализа того же образца без добавки — должна быть в пределах $0{,}02 \pm 0{,}0025\%$.

Если найденное значение добавки выходит за указанные пределы, то контроль правильности результатов повторяют, увели-

чивая число навесок до шести и получая результат анализа образца с добавкой как среднее арифметическое шести результатов единичных определений.

Найденное при этом значение добавки должно быть $0{,}02 \pm 0{,}0021\%$.

3. СПЕКТРАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА (от 0,002 до 0,05%)

Метод основан на зависимости интенсивности спектральной линии вольфрама от его массовой доли в образце при возбуждении 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.

Приспособления для заточки графитовых электродов.

Ступка и пестик ниобиевые или агатовые.

Ступка плексигласовая.

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

Серебро хлористое, х. ч.

Калий сернокислый, х. ч.

Вольфрама 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 соответственно в 700 и 200 мл воды, сливают полученные растворы вместе и доводят 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% вольфрама и 1% молибдена (в расчете на массовую долю вольфрама и молибдена в смеси металлических ниобия, вольфрама и молибдена) на основе пятиокиси ниобия.

2,8038 г пятиокиси ниобия, 0,0252 г окиси вольфрама и 0,0300 г окиси молибдена 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*

Образцы сравнения (ОС) готовят из основного образца сравнения последовательным разбавлением пятиокисью ниобия, не содержащей вольфрама и молибдена, перетиранием смеси в плексигласовой ступке под слоем спирта в течение 1,5—2 ч и просушиванием под инфракрасной лампой до постоянной массы.

Массовая доля вольфрама и молибдена 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.

Таблица 2

Обозначение образца сравнения	Массовая доля каждой из примесей, % (вольфрама и молибдена)	Масса навесок, г	
		пятиокиси ниобия	разбавляемого образца (в скобках указано его обозначение)
ОС1	0,05	2,7180	0,1430(ООС)
ОС2	0,2	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)

Образцы сравнения хранят в полиэтиленовых банках с крышками.

3.2.3. *Приготовление буферной смеси*

Буферную смесь готовят перетиранием в ступке смеси, состоящей из 70% хлористого серебра и 30% сернокислого калия. Полученную смесь хранят в полиэтиленовой светонепроницаемой банке с крышкой из полиэтилена,

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. Полу-

ченную пятиокись тщательно перемешивают, отбирают от нее навеску 200 мг и перетирают в плексигласовой ступке с 100 мг буферной смеси. Подготовленную пробу плотно набивают в углубления трех нижних электродов. Избыток материала, выступающий выше верхней кромки электрода, счищают шпателем. Индекс шкалы длин волн спектрографа устанавливают так, чтобы участок спектра 430 нм оказался в середине спектрограммы. 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.

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

3.4. Обработка результатов

3.4.1. В каждой из спектрограмм фотометрированием находят почернения аналитических линий вольфрама ($S_{л+ф}$) и фона (рядом с линиями) $S_ф$, 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 $\overline{\Delta S}$.

Используемые аналитические линии и области спектра для измерения фона приведены в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, %	Аналитическая линия, длина волны, нм	Фон спектра, область длин волн, нм, не более
Вольфрам	0,002—0,01	429,46	429,46
Вольфрам	0,01—0,05	426,94	426,94

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

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

Таблица 4

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

3.4.2. *Проверка правильности результатов*

Для проверки правильности результатов анализа один из 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 вольфрама около 0,01% или меньшей, чем 0,01%) или 0,5 г первого образца сравнения (для массовой доли вольфрама в пробе 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 найденного содержания в образце, получено среднее значение 0,01±0,003%, а во второй смеси 0,025±0,005% вольфрама.

Если результаты выходят за указанные пределы, то контроль правильности результатов анализов повторяют, увеличивая число параллельных определений до шести. Полученные среднее значения должны быть: для первой смеси 0,01±0,002%, для второй смеси 0,025±0,004%.

3.5. Проверка значения контрольного опыта

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

Изменение № 1 ГОСТ 18385.1—79 Ниобий. Методы определения вольфрама

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 $см^3$, л на $дм^3$.

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

Пункт 2.4.2. Последний абзац. Заменить значение: $0{,}02 \pm 0{,}0021$ % на $(0{,}0200 \pm 0{,}0021)$ %.

Пункт 3.4.2. Второй абзац. Заменить значение: $0{,}01 \pm 0{,}003$ % на $(0{,}010 \pm \pm 0{,}003)$ %;

третий абзац. Заменить значение: $0{,}01 \pm 0{,}002$ % на $(0{,}010 \pm 0{,}002)$ %.

(ИУС № 1 1985 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 18385.1—79 Ниобий. Методы определения вольфрама

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 вольфрама 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.

Цилиндры вместимостью 50—100 см³.

Колбы мерные вместимостью 25, 100, 1000 см³.

Стаканы вместимостью 50, 100, 250 см³

Вольфрама (VI) окись.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77 и раствор с массовой долей 10 %.

Раствор: навеску гидроокиси натрия массой 100 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в воде, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки водой.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Титан металлический по ГОСТ 19807—74 марки ВТ1—00.

Вода дистиллированная.

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.

Титан треххлористый, раствор с массовой долей 15 %: навеску титана массой 0,5 г с содержанием основного вещества не менее 99,5 % растворяют при нагревании в 10 см³ соляной кислоты в стакане вместимостью 25—50 см³, покрытом часовым стеклом. Первоначальный объем 10 см³ постоянно поддерживают добавлением соляной кислоты. Раствор хранят в темной склянке, с притертой пробкой не более 3 сут.

Амиловый эфир уксусной кислоты (амилацетат).

Хлороформ по ГОСТ 20015—88.

2.2.1. *Приготовление стандартных растворов вольфрама*

Раствор вольфрама (запасной), содержащий 0,1 мг/см³ вольфрама: навеску окиси вольфрама массой 0,126 г, прокаленной до постоянной массы при 600—700 °С, растворяют в нескольких кубических сантиметрах 10 %-ного раствора гидроокиси натрия; раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят водой до метки.

Раствор вольфрама (рабочий), содержащий 0,01 мг/см³ вольфрама, 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; 3,0; 4,0 и 5,0 см³ рабочего стандартного раствора вольфрама, что соответствует 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15; 20; 30; 40 и 50 мкг вольфрама, доливают водой до 15 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты и перемешивают. Приливают 8—10 капель

раствора треххлористого титана (появление фиолетового окрашивания) и нагревают до кипения. Растворы слегка охлаждают, приливают 1 см³ суспензии цинкдитиола и переводят в цилиндры со стеклянной пробкой вместимостью 50—100 см³. Цилиндры помещают в стакан с кипящей водой на 5—7 мин. Растворы охлаждают, 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 отбрасывают водную фазу.

Полученные экстракты последовательно переводят в сухую кювету фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 5 мм (при массе вольфрама в фотометрируемом экстракте более 20 мкг) или 10 мм (при массе вольфрама менее 20 мкг). Кювету покрывают крышкой, дают экстракту отстояться от пузырьков и измеряют оптическую плотность каждого экстракта на фотоэлgost.e-ecolog.ru используя светофильтр с максимумом пропускания при длине волны 660 нм по отношению к воде.

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

Раздел 3 исключить.

(ИУС № 3 1990 г.)