

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ

Методы определения молибдена

Titanium alloys.

Methods for the determination of molybdenum

ГОСТ**19863.8—91**

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле от 0,01 до 15,0%), атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,05 до 15,0%) и дифференциальный фотометрический (при массовой доле от 28 до 36%) методы определения молибдена.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

1.1.1. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА**2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в смеси растворов серной и бромфтористоводородной кислот или в растворе серной кислоты, восстановлении шестивалентного молибдена унитиолом до пятивалентного, образовании в растворе соляной кислоты 1,5–2,0 моль/дм³ окрашенного в желтый цвет комплексного соединения молибдена с унитиолом и измерении оптической плотности раствора при длине волны 370 нм.

Определению мешают палладий, рений и медь. Мешающее влияние меди при соотношении меди и молибдена 1 : 1, но при массовой доле меди не более 0,5% устраняют введением тиомочевины.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, растворы 1:2 и 7:93.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1:1 и 1 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромфтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол), раствор 50 г/дм³ (пригоден для работы в течение двух месяцев при хранении в темном месте в склянке с притертой пробкой).

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

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

Стандартный раствор молибдена: 0,1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ раствора азотной кислоты и нагревают до полного растворения. К раствору приливают 20 см³ раствора серной кислоты 1:2, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 см³ воды, перемешивают и снова выпаривают до появления густых белых паров. К охлажденному остатку приливают 100 см³ раствора серной кислоты 7:93, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г молибдена.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 1 г в соответствии с табл. 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1:2, 1 см³ бромфтористоводородной кислоты и умеренно нагревают до полного растворения.

Навеску пробы массой 0,5 или 0,25 г в соответствии с табл. 1 растворяют в 30 см³ раствора серной кислоты 1:2 при нагревании.

В раствор добавляют по каплям азотную кислоту до исчезновения фиолетовой окраски, 2—3 капли в избыток, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 2—3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, осторожно приливают 50 см³ воды и кипятят в течение 1—2 мин.

При наличии в сплаве хрома операцию выпаривания и кипячения повторяют.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью в соответствии с табл. 1, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Масса навески пробы, г	Вместимость мерной колбы, см ³	Объем аликвотной части, см ³	Длина кюветы, мм
От 0,01 до 0,1 включ.	1	100	10	50
Св. 0,1 » 0,5 »	0,5	100	5	50
» 0,5 » 1,0 »	0,5	250	10	10
» 1,0 » 4,0 »	0,5	250	5	10
» 4,0 » 10,0 »	0,5	250	2,5	10
» 10,0 » 15,0 »	0,25	250	2,0	10

2.3.2. Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 15 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 5 см³ раствора унитиола, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.3. При наличии в сплаве меди к аликвотной части раствора в мерной колбе вместимостью 50 см³ приливают 15 см³ раствора тиомочевины, выдерживают 10 мин, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1, 3 см³ раствора унитиола, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.4. Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин, но не позднее чем через 50 мин при длине волны 370 нм в кюветах с толщиной фотометрируемого слоя в соответствии с табл. 1. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта со всеми используемыми в анализе реактивами.

2.3.5. Массовую долю молибдена вычисляют по градуировочному графику.

2.3.6. Построение градуировочного графика

2.3.6.1. При массовой доле молибдена от 0,01 до 0,5%

В девять мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 5 см³ или по 10 см³ раствора контрольного опыта, в восемь из них отмеряют 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001; 0,00012; 0,00014 г молибдена, и продолжают по пп. 2.3.2 и 2.3.4.

2.3.6.2. При массовой доле молибдена от 0,5 до 15,0%

В десять мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 5 см³ раствора контрольного опыта, в девять из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006; 0,0007; 0,0008 г молибдена, приливают по 15 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и продолжают по пп. 2.3.2 и 2.3.4.

Растворами сравнения служат растворы, в которые не введен молибден.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам молибдена строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса пробы в соответствующей аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,010 до 0,030 включ.	0,005	0,007
Св. 0,030 » 0,060 »	0,007	0,009
» 0,06 » 0,15 »	0,01	0,02
» 0,15 » 0,30 »	0,02	0,03
» 0,30 » 0,60 »	0,03	0,04
» 0,60 » 1,50 »	0,06	0,07
» 1,50 » 3,00 »	0,08	0,10
» 3,00 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,00 » 10,00 »	0,25	0,30
» 10,0 » 15,0 »	0,3	0,4

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и бромоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции молибдена при длине волны 313,3 нм в пламени ацетилен — закись азота.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для молибдена.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и растворы 2:1, 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759, раствор 100 г/дм³.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 200 г/дм³.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Растворы титана.

Раствор А, 20 г/дм³: 4 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 160 см³ раствора соляной кислоты 2:1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 8 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор Б, 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 80 см³ раствора соляной кислоты 2:1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 4 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор В, 4 г/дм³: 0,4 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 80 см³ раствора соляной кислоты 2:1, 4 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески добавляют 4 см³ раствора гидрохлорида гидроксиламина и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

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

Стандартные растворы молибдена

Раствор А: 0,5 г молибдена помещают в стакан вместимостью 150 см³, приливают 20 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и растворяют при умеренном нагревании. После растворения навески раствор выпаривают до сухих солей, добавляют 20 см³ воды и вновь выпаривают до сухих солей. Операцию удаления окислов азота повторяют. Сухой остаток растворяют в 100 см³ раствора соляной кислоты 1:1 при умеренном нагревании, раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят содер-

жимое стакана в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г молибдена.

Раствор Б: 20 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0002 г молибдена.

Раствор В: 2,5 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,000025 г молибдена.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой в соответствии с табл. 3 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 1 см³ бромфтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании.

Таблица 3

Массовая доля молибдена, %	Масса навески пробы, г
От 0,05 до 1,0 включ.	0,5
Св. 1,0 > 5,0 >	0,25
> 5,0 > 15,0 >	0,1

После растворения пробы добавляют 1 см³ раствора гидрохлорида гидроксилamina и кипятят раствор в течение 1 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 5 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 25 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле молибдена от 0,05 до 0,25 % раствор после охлаждения до комнатной температуры переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора соляной кислоты 1 : 1, 10 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 3.3.1.

3.3.3. Построение градуировочного графика

3.3.3.1. При массовой доле молибдена от 0,05 до 0,25%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 25 см³ раствора титана А, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,000025; 0,00005; 0,000075; 0,0001; 0,000125 г молибдена.

3.3.3.2. При массовой доле молибдена от 0,25 до 1,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 10 см³ раствора титана А, в пять из них отмеряют 2,0; 4,0; 6,0; 8,0;

10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,0004; 0,0008; 0,0012; 0,0016; 0,002 г молибдена.

3.3.3.3. При массовой доле молибдена свыше 1,0 до 5,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ приливают по 10 см³ раствора титана В, в пять из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,001; 0,002; 0,003; 0,004; 0,005 г молибдена.

3.3.3.4. При массовой доле молибдена свыше 5,0 до 10,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают по 10 см³ раствора титана В, в пять из них отмеряют 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,002; 0,0025; 0,003; 0,0035; 0,004 г молибдена.

3.3.3.5. При массовой доле молибдена свыше 10,0 до 15,0%

В шесть мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают по 10 см³ раствора титана В, в пять из них отмеряют 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,004; 0,0045; 0,005; 0,0055; 0,006 г молибдена.

3.3.3.6. К растворам в колбах (см. пп. 3.3.3.1; 3.3.3.2, 3.3.3.3; 3.3.3.4; 3.3.3.5) добавляют по 2 см³ раствора соляной кислоты 1:1, по 10 см³ раствора хлористого алюминия, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота и измеряют атомную абсорбцию молибдена при длине волны 313,3 нм.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массовым концентрациям молибдена строят градуировочный график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация молибдена, г/см³».

Массовую концентрацию молибдена в растворе пробы и растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю молибдена (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (2)$$

где C_1 — массовая концентрация молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — массовая концентрация молибдена в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,05	0,10
» 1,00 » 2,50 »	0,10	0,15
» 2,50 » 5,00 »	0,15	0,20
» 5,00 » 10,00 »	0,25	0,30
» 10,0 » 15,0 »	0,3	0,4

4. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси азотной и бромфтористоводородной кислот, образовании в растворе соляной кислоты 3 моль/дм³ оранжевого комплекса пентавалентного молибдена с роданистым аммонием и измерении оптической плотности раствора при длине волны 460 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотозлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³, раствор 1:1.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромфтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Реактив готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, раствор 1:3.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор 100 г/дм³.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 500 г/дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, раствор 20 г/дм³.

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

Стандартный раствор молибдена: 1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ пероксида водорода и умеренно нагревают до растворения. К раствору приливают 10 см³ аммиака и кипятят при слабом нагревании до обесцвечивания. Операцию кипячения с аммиаком повторяют два раза.

Стенки колбы обмывают 30 см³ воды, раствор охлаждают до комнатной температуры и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г молибдена.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 10—15 см³ раствора азотной кислоты, добавляют по каплям 2 см³ бромфтористоводородной кислоты и растворяют при слабом нагревании.

К раствору приливают 60 см³ раствора серной кислоты, нагревают до выделения густых белых паров серной кислоты и продолжают нагревание в течение 3 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, по стенкам колбы осторожно приливают небольшими порциями 50 см³ воды, снова охлаждают раствор до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Аликвотную часть раствора 4,0 см³, содержащую от 1,1 до 1,5 мг молибдена, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 25 см³ раствора соляной кислоты, 1,5 см³ раствора сернокислой меди, 15 см³ раствора тиомочевина и перемешивают. Через 10 мин приливают 2 см³ раствора роданистого аммония, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 15 мин при длине волны 460 нм в кюветах с толщиной фотометрируемого слоя 5 мм, имеющих строго одинаковую рабочую длину.

Раствором сравнения служит раствор, содержащий 1,1 мг молибдена в 50 см³, который готовят по п. 4.3.4.

Массовую долю молибдена рассчитывают по градуировочному графику.

4.3.4. Построение градуировочного графика

В пять мерных колб вместимостью по 50 см³ отмеряют 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 см³ стандартного раствора молибдена, что соответствует 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5 мг молибдена, приливают по 25 см³ раствора соляной кислоты и далее продолжают по пп. 4.3.2 и 4.3.3.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам молибдена строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю молибдена (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где m — масса молибдена в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса пробы в аликвотной части раствора, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения не должны превышать: результатов параллельных определений 0,5%; результатов анализа — 0,6%.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством авиационной промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Г. Давыдов, д-р техн. наук; В. А. Мошкин, канд. техн. наук;
Г. И. Фридман, канд. техн. наук; Л. А. Тенякова; М. Н. Горлова,
канд. хим. наук; А. И. Королева; Л. В. Антоненко;
О. Л. Скорская, канд. хим. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 5.05.91 № 625

3. ВЗАМЕН ГОСТ 19863.8—80

4. Периодичность проверки — 5 лет

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3116—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 3759—75	3.2
ГОСТ 3760—79	4.2
ГОСТ 4165—78	4.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 4.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 5456—79	3.2
ГОСТ 5457—75	3.2
ГОСТ 6344—73	2.2; 4.2
ГОСТ 9656—75	2.2; 3.2
ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2; 4.2
ГОСТ 10929—76	4.2
ГОСТ 17746—79	3.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ГОСТ 27067—86	4.2
ТУ 48—19—69—80	2.2; 3.2; 4.2