

СПЛАВЫ И ЛИГАТУРЫ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

**Спектральный (с индукционной высокочастотной плазмой)
метод определения компонентов и примесей в сплавах
на основе ниобия**

ГОСТ**25278.17-87**

Alloys and foundry alloys of rare metals. Spectral (with
induction high-frequency plasma) method for determination
of elements and impurities in alloys on the base of niobium

ОКСТУ 1709

Срок действия с 01.07.88до 01.07.93**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает спектральный (с индукционной высокочастотной плазмой) метод определения вольфрама (от 3 до 15 %), молибдена (от 1 до 6 %), циркония (от 0,3 до 3 %), тантала (от 0,05 до 0,5 %), алюминия (от 0,005 до 0,05 %), кремния (от 0,005 до 0,5 %), железа (от 0,005 до 0,05 %) и титана (от 0,005 до 0,05 %) в сплавах (лигатурах) на основе ниобия.

Метод основан на зависимости интенсивности аналитической линии определяемого элемента от его концентрации в растворе анализируемой пробы, распыляемом в аргоновую плазму индукционного высокочастотного разряда.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрально-аналитический комплекс, состоящий из высокочастотного генератора (27,12 МГц) с максимальной мощностью не менее 1,5 кВт, плазменной горелки с распылительной системой, квантометра (полихроматора) и монохроматора с обратной линейной дисперсией не хуже 0,5 нм/мм, с фотоэлектрической регистрацией интенсивности излучения, управляющей ЭВМ, дисплея и печатающего устройства или спектрально-аналитический комплекс аналогичного типа.

Аргон по ГОСТ 10157–79.

Весы аналитические.

Весы технические.

Плитка электрическая.

Стаканы кварцевые лабораторные вместимостью 50 см³.

Стаканы термостойкие вместимостью 100 см³.

Пипетки вместимостью 1, 2, 5 и 10 см³ с делениями.

Колбы мерные вместимостью 50 и 100 см³.

Чашки стеклоуглеродные вместимостью 30 см³.

Тигли платиновые высокие вместимостью 20 см³.

Воронки стеклянные конические.

Кислота серная по ГОСТ 3118–77, разбавленная 1:1, 1:5 и раствор 2 моль/дм³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461–77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118–77.

Смесь кислот (царская водка): к 30 см³ соляной кислоты добавляют 10 см³ азотной кислоты.

Аммиак водный по ГОСТ 3760–79.

Аммоний серноокислый по ГОСТ 3969–78.

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328–77, раствор 0,1 моль/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929–76.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484–78.

Натрий кремнеокислый мета, 9-водный по ГОСТ 4239–77.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300–72.

Фильтры бумажные обеззоленные „белая лента” или „синяя лента”.

Алюминий металлический по ГОСТ 11069–74, марки А-99.

Вольфрам металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % вольфрама.

Железо восстановленное в виде порошка, содержащее не менее 99,9 % железа.

Молибден металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % молибдена.

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

Цирконий металлический в виде стружки, содержащий не менее 99,9 % циркония.

Титан металлический в виде стружки, содержащий не менее 99,9 % титана.

Тантал металлический в виде порошка или мелкой стружки, содержащий не менее 99,9 % тантала.

2.1. Приготовление стандартных растворов

2.1.1. Стандартный раствор вольфрама, содержащий 5 мг/см³ вольфрама: 0,5 г металлического вольфрама помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают 3–4 см³ воды, приливают 5–10 см³ перекиси водорода и растворяют при слабом нагревании на электроплитке, закрыв стакан ча-

совым стеклом. После растворения навески полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки водой.

2.1.2. Стандартный раствор молибдена, содержащий 2,5 мг/см³ молибдена: 0,25 г металлического молибдена помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают 3—4 см³ воды, приливают 4—5 см³ перекиси водорода и растворяют при слабом нагревании на электроплитке, закрыв стакан часовым стеклом. После растворения навески полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят до метки водой.

2.1.3. Стандартный раствор циркония, содержащий 1 мг/см³ циркония: 0,1 г металлического циркония помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 см³, приливают 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и растворяют при сильном нагревании при 350—400°С на электроплитке, закрыв стакан часовым стеклом. После полного растворения циркония стакан охлаждают, приливают 10—15 см³ серной кислоты 2 моль/дм³, нагревают до растворения солей, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки серной кислотой 2 моль/дм³.

2.1.4. Стандартный раствор тантала (запасной), содержащий 1 мг/см³ тантала: 0,1 г металлического тантала помещают в стеклоуглеродную чашку, приливают 2 см³ фтористоводородной кислоты, по каплям азотную кислоту и осторожно нагревают до полного растворения навески. Приливают 6 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, продолжают нагревание до выделения паров серного ангидрида, охлаждают, обмывают стенки чашки водой, приливают 2 см³ перекиси водорода, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают и доводят водой до метки.

Раствор тантала (рабочий), содержащий 250 мкг/см³ тантала: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 25 см³ запасного раствора, добавляют 1 см³ перекиси водорода, доводят до метки водой.

2.1.5. Стандартный раствор железа (запасной), содержащий 1 мг/см³ железа: 0,1 г металлического железа растворяют при слабом нагревании в 2 см³ царской водки, после растворения навески добавляют 10 см³ воды, кипятят до удаления окислов азота, переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой.

Раствор железа (рабочий), содержащий 25 мкг/см³ железа: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 2,5 см³ запасного раствора и доводят до метки водой.

2.1.6. Стандартный раствор алюминия (запасной), содержащий 1 мг/см³ алюминия: 0,1 г металлического алюминия растворяют при слабом нагревании в 2 см³ соляной кислоты, после растворения навески добавляют 10 см³ воды, кипятят и переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой.

Раствор алюминия (рабочий), содержащий 25 мкг/см³ алюминия: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 2,5 см³ запасного раствора и доводят до метки водой.

2.1.7. Стандартный раствор кремния (запасной), содержащий 1 мг/см³ кремния: 1,0121 г кремнекислого натрия растворяют при нагревании в 90 см³ горячей воды, содержащей 20 капель раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/дм³. Полученный раствор фильтруют через складчатый фильтр „синяя лента” в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки, перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Точную массовую концентрацию кремния устанавливают гравиметрическим методом. Для этого в фарфоровую чашку отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора кремния, приливают 10 см³ концентрированной соляной кислоты, перемешивают, выпаривают, добавляют 10 см³ соляной кислоты и вторично выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 10 см³ концентрированной соляной кислоты и 100 см³ горячей воды, перемешивают и оставляют для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают на фильтр „белая лента” с фильтровальной массой и промывают несколько раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 1:99.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, подсушивают, озоляют и прокаливают в муфельной печи при 700—800°С в течение 1—1,5 ч. Тигель с осадком охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе, взвешивают. К осадку в тигле добавляют из полиэтиленовой пипетки 5 см³ фтористоводородной кислоты, несколько капель концентрированной серной кислоты и нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты. Тигель с осадком вновь прокаливают в муфельной печи в течение 10—15 мин, охлаждают и взвешивают.

Концентрацию (С) стандартного раствора кремния в мг/см³ вычисляют по формуле

$$C = \frac{(m - m_1) \cdot 0,4674}{V},$$

где m — масса осадка до обработки фтористоводородной кислотой, мг;

m_1 — масса осадка после обработки фтористоводородной кислотой, мг;
0,4674 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения, см³.

Раствор кремния (рабочий), содержащий 25 мкг/см³ кремния: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 2,5 см³ запасного раствора, доводят до метки водой.

2.1.8. Стандартный раствор титана (запасной), содержащий 1 мг/см³ титана: 0,1 г металлического титана помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:5, и растворяют при слабом нагревании. После растворения навески приливают по каплям концентрированную азотную кислоту до обесцвечивания раствора и продолжают нагревание до выделения паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 2—3 см³ воды и снова нагревают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей, переводят полученный раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, охлаждают, доводят до метки водой.

Раствор титана (рабочий), содержащий 25 мкг/см³ титана: в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой 2,5 см³ запасного раствора и доводят до метки водой.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Приготовление рабочих растворов сравнения
В семь кварцевых стаканов вместимостью 50 см³ помещают навески металлического ниобия, массы которых указаны в табл. 1.

Во все стаканы добавляют по 0,6 г сернокислого аммония и по 3 см³ концентрированной серной кислоты, накрывают часовыми стеклами и растворяют ниобий при сильном нагревании на электроплитке. После полного растворения навесок растворы охлаждают, добавляют по 10–15 капель перекиси водорода (1–1,5 см³), обмывают часовое стекло водой и добавляют различные объемы рабочих растворов определяемых элементов (см. табл. 1).

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Масса навески металлического ниобия, г	Объем вводимого рабочего раствора элемента, см ³							
		W	Mo	Zr	Ta	Fe	Al	Si	Ti
0	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—
1	0,25	—	—	—	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2	0,25	—	—	—	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
3	0,25	—	—	—	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
4	0,24	1,5	1,0	1,0	—	—	—	—	—
5	0,22	4,0	3,0	4,5	—	—	—	—	—
6	0,19	7,5	6,0	7,5	—	—	—	—	—

Таблица 2

Номер раствора сравнения	Концентрация определяемых элементов в рабочих растворах сравнения, мкг/см ³							
	W	Mo	Zr	Ta	Fe	Al	Si	Ti
0	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	—	2,5	0,25	0,25	0,25	0,25
2	—	—	—	10,0	1,0	1,0	1,0	1,0
3	—	—	—	25,0	2,5	2,5	2,5	2,5
4	150	50	20	—	—	—	—	—
5	400	150	90	—	—	—	—	—
6	750	300	150	—	—	—	—	—

Полученные растворы переводят из стаканов в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводят до метки водой. Концентрации определяемых элементов в рабочих растворах сравнения даны в табл. 2.

3.2. Подготовка проб к анализу

Навеску анализируемой пробы массой 0,25 г помещают в кварцевый стакан вместимостью 50 см³, добавляют 0,6 г сернокислого аммония, 3 см³ концентрированной серной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют навеску при сильном нагревании на электроплитке. После полного растворения раствор охлаждают, добавляют 10–15 капель перекиси водорода (1–1,5 см³), обмывают часовое стекло водой, переводят полученный раствор из стакана в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки водой.

3.3. Проведение анализа

Спектрально-аналитический комплекс подготавливают к работе согласно рабочей инструкции и в соответствии с инструкцией выполняют операции, указанные в пп. 3.3.1–3.3.8.

3.3.1. Устанавливают параметры плазмы как источника возбуждения спектров:

мощность, подводимую к плазме, 0,8–1,4 кВт;
расход плазмообразующего аргона 0,2–0,8 дм³/мин;
расход охлаждающего аргона 12–20 дм³/мин;
расход распыляющего аргона 0,2–0,6 дм³/мин;
скорость подачи раствора в плазму 1,8–3,0 см³/мин.

3.3.2. Включают плазму, корректируют параметры (п. 3.3.1), выполняют юстировку оптических приборов (полихроматора и монохроматора).

3.3.3. Вводят в память ЭВМ информацию (п. 3.3.4), присваивая ей выбранный код.

3.3.4. Информация, вводимая в ЭВМ:

время интегрирования 10 с;
способ измерения аналитического сигнала:
полихроматор – интегрирование,

монохроматор – интегрирование интенсивности пика в максимуме после предварительного поиска его при сканировании в окрестности аналитической линии. Допускается применять другие способы измерения.

Длины волн аналитических линий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Определяемый элемент	Длина волны, мм
Вольфрам	216,64
Молибден	202,03
Цирконий	339,19
Тантал	233,20
Железо	238,21
Алюминий	237,34
Кремний	251,61
Титан	334,94

Допускается использовать волны другой длины, свободные от спектральных помех, обусловленные составом анализируемого сплава.

3.3.5. Переключатели напряжения на ФЭУ, соответствующие аналитическим линиям определяемых на поли- и монохроматоре элементов, устанавливают в позицию, обеспечивающую превышение значения аналитического сигнала над фоном для раствора сравнения 1 не менее 20, а для раствора сравнения 4 — не менее 50 относительных единиц и значение относительного стандартного отклонения (Sr) трех параллельных измерений не более 3%. С помощью программы учета взаимного влияния элементов рассчитывают поправочные коэффициенты для внесения поправок в результаты анализа.

3.3.6. Последовательно вводят в плазму растворы сравнения: 0, 1—3 и 4—6. С помощью специальной программы методом наименьших квадратов получают коэффициенты полиномов (первой или второй степени), аппроксимирующих градуировочные характеристики для каждого из определяемых элементов и запоминают их с использованием долговременной памяти ЭВМ.

Градуировочные характеристики получают в координатах $I-C$, где I — интенсивность аналитических линий определяемых элементов (растворы 1—6) за вычетом интенсивности излучения спектра плазмы на длинах волн аналитических линий определяемых элементов для раствора 0, не содержащего этих элементов;

C — концентрация определяемых элементов в растворах 1—6, мкг/см^3 .

3.3.7. Для учета влияния переменных количеств циркония в растворах проб на аналитический сигнал алюминия на указанной в табл. 3 длине волны распыляют в плазму растворы с различной концентрацией циркония (табл. 4).

Таблица 4

№ раствора	Концентрация циркония, мкг/см^3
1	20
2	90
3	150

3.3.8. Растворы анализируемых проб последовательно вводят в плазму и измеряют интенсивности аналитических линий определяемых элементов и фона. В соответствии с программой для каждого раствора выполняют по три измерения и вычисляют среднее арифметическое значение, которое является результатом единичного определения. После введения и измерения 4—5 растворов проб повзворают измерения растворов 1 и 4. Полученные значения не должны отличаться более чем на 1% от первоначальных (п. 3.3.6). В прогивном случае распыляют в плазму растворы сравнения 0, 3 и 6 и получают с помощью специальной программы коэффициенты, учитывающие дрейф градуировочных характеристик для каждого определяемого элемента. После этого продолжают анализ.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. С помощью специальной программы на экране дисплея или в виде распечатки получают символы определяемых элементов, аналитические сигналы и соответствующие им массовые доли (в процентах) определяемых элементов в пробах.

В программе предусмотрено внесение поправок, полученных при измерении раствора O , при учете влияния переменных количеств циркония, а также фактора разбавления D , вычисленного по формуле

$$D = \frac{V}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m — масса навески пробы, г;

V — объем раствора пробы, см^3 ($V = 50 \text{ см}^3$).

4.2. Расхождения между результатами двух параллельных определений (п. 3.3.8) и результатами двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Определяемый элемент	Массовая доля, %	Допускаемые расхождения, %
Вольфрам	3,00	0,25
	15,00	1,25
Молибден	1,0	0,1
	6,0	0,5
Цирконий	0,30	0,05
	3,0	0,3
Тантал	0,05	0,01
	0,5	0,1
Алюминий	0,005	0,001
	0,05	0,01
Кремний	0,005	0,001
	0,05	0,01
Железо	0,005	0,001
	0,05	0,01
Титан	0,005	0,001
	0,05	0,01

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

Е.Г. Намврина, В.Г. Мискарьянц, В.П. Балуда, В.В. Смирнов

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 177-77Е	2
ГОСТ 3118-77	2
ГОСТ 3760-79	2
ГОСТ 3769-78	2
ГОСТ 4204-77	2
ГОСТ 4239-77	2
ГОСТ 4328-77	2
ГОСТ 4461-77	2
ГОСТ 10484-78	2
ГОСТ 10157-79	2
ГОСТ 11069-74	2
ГОСТ 18300-72	2
ГОСТ 26473.0-85	1.1