

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ**Методы определения ниобия**

Titanium alloys.
Methods for the determination of niobium

ГОСТ**19863.9—91**

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (при массовой доле от 0,1 до 5,0%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,5 до 5,0%) методы определения ниобия.

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 НИОБИЯ
С РЕАГЕНТОМ 1-(2-ПИРИДИЛ-АЗО)-РЕЗОРЦИНОМ (ПАР)
(при массовой доле ниобия от 0,5 до 5,0%)****2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в растворе серной кислоты, образовании в растворе соляной кислоты 0,75 моль/дм³ окрашенного оранжево-красного комплекса с ПАР и измерении оптической плотности раствора при длине волны 536 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6—09—1678.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³, раствор 1:2

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, раствор 1 моль/дм³.

Издание официальное

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

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор 200 г/дм³.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Калий пироксернокислый по ГОСТ 7172.

Соль динатриевая этилендиамин — NNN',N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,0125 моль/дм³: 4,65 г трилона Б помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ воды и растворяют при слабом нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Пятиокись ниобия.

Стандартный раствор ниобия: 0,0715 г пятиоксида ниобия сплавляют в кварцевом или платиновом тигле с 3 г пироксернокислого калия при температуре $(800 \pm 10)^\circ\text{C}$ в муфельной печи. После охлаждения тигель помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 75 см³ раствора винной кислоты и выщелачивают плав при нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г ниобия.

1-(2-пиридил-азо)-резорцин моносодиевая соль (ПАР), раствор 1 г/дм³: 0,1 г реагента растворяют в 100 см³ воды.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 15 см³ раствора серной кислоты и нагревают до полного растворения.

Для проведения контрольного опыта таким же образом растворяют 0,1 г титана.

В раствор добавляют по каплям раствор гидрохлорида гидроксиламина до исчезновения фиолетовой окраски, десять капель в избыток и кипятят 1—2 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 15 см³ раствора винной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.2. Аликвотную часть раствора согласно табл. 1 помещают в мерную колбу вместимостью 50 см³, приливают 1 см³ раствора винной кислоты, 1 см³ раствора трилона Б, 38,5 см³ раствора соляной кислоты, 1 см³ раствора ПАР, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

| Массовая доля ниобия, % | Объем аликвотной части, см ³ |
|-------------------------|---|
| От 0,5 до 2,5 включ. | 2,5 |
| Св 2,5 » 5,0 » | 1 |

2.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 1 ч при длине волны 536 нм в кювете с толщиной фотомегрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта со всеми используемыми в анализе реактивами по пп. 2.3.1, 2.3.2.

2.3.4. Массовую долю ниобия рассчитывают по градуировочному графику.

2.3.5. Построение градуировочного графика

2.3.5.1. При массовой доле ниобия от 0,5 до 2,5%

В восемь мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 2,5 см³ раствора титана, в семь из них отмеряют 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 см³ стандартного раствора ниобия, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00007 г ниобия.

2.3.5.2. При массовой доле ниобия от 2,5 до 5,0%

В восемь мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 1 см³ раствора титана, в семь из них отмеряют 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 см³ стандартного раствора ниобия, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00007 г ниобия.

2.3.5.3. К растворам в колбах, приготовленным по пп. 2.3.5.1 и 2.3.5.2, приливают по 1 см³ раствора винной кислоты и далее поступают по пп. 2.3.2 и 2.3.3.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен ниобий.

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

2.4. Обработка результатов

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

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

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

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

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

Таблица 2

| Массовая доля ниобия, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| | результатов параллельных определений | результатов анализа |
| От 0,50 до 1,00 включ. | 0,04 | 0,05 |
| Св. 1,00 > 2,50 > | 0,06 | 0,07 |
| > 2,50 > 5,00 > | 0,12 | 0,15 |

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ С СУЛЬФОХЛОРФЕНОЛОМ С

(при массовой доле ниобия от 0,1 до 1,5%)

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе серной кислоты, образовании в растворе соляной кислоты 1 моль/дм³ сине-фиолетового комплексного соединения ниобий — сульфохлорфенол С-тарtrat и измерении оптической плотности раствора при длине волны 650 нм.

Влияние титана, циркония и железа устраняют введением, соответственно, винной кислоты, трилона Б и гидроксилamina гидрохлорида.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6—09—1678.

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

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

Кислота винная по ГОСТ 5817, растворы 30 г/дм³ и 200 г/дм³.

Гидроксилamina гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Калий пироксерноокислый по ГОСТ 7172.

Соль динатриевая этилендиамин — N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, раствор 0,0125 моль/дм³ (готовят по п. 2.2).

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Пятиокись ниобия.

Стандартные растворы ниобия

Раствор А — готовят по п. 2.2.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г ниобия.

Раствор Б (свежеприготовленный): 10 см³ раствора А переносят пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором винной кислоты 30 г/дм³ до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г ниобия.

Сульфохлорфенол С, раствор 10 г/дм³: 0,13 г реактива тщательно измельчают в агатовой ступке, помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 80 см³ воды и растворяют при слабом нагревании. Через 1 ч раствор фильтруют через фильтр («синяя лента») в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску сплава массой 0,1 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 25 см³ раствора серной кислоты и нагревают до полного растворения.

Для проведения контрольного опыта таким же образом растворяют 0,1 г титана.

В раствор добавляют по каплям раствор гидрохлорида гидроксиламина до исчезновения фиолетового окрашивания, десять капель в избыток и кипятят 1—2 мин. Раствор охлаждаю до комнатной температуры, приливают 10 см³ раствора винной кислоты, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. К аликвотной части раствора в соответствии с табл. 3 в мерной колбе вместимостью 50 см³ приливают 1 см³ раствора трилона Б, 10 см³ раствора соляной кислоты, 1 см³ раствора сульфохлорфенола С, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

| Массовая доля ниобия, % | Объем аликвотной части, см ³ |
|-------------------------|---|
| От 0,1 до 0,5 включ. | 5 |
| Св. 0,5 » 1,0 » | 2 |
| » 1,0 » 1,5 » | 1 |

3.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 1 ч при длине волны 650 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта со всеми используемыми в анализе реактивами.

3.3.4. Массовую долю ниобия рассчитывают по градуировочному графику.

3.3.5. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 50 см³ приливают по 2 см³ раствора контрольного опыта, в пять из них отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,000025; 0,00003 г ниобия, и поступают по пп. 3.3.2 и 3.3.3.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен ниобий.

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

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

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

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

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

Таблица 4

| Массовая доля ниобия, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| | результатов параллельных определений | результатов анализа |
| От 0,10 до 0,30 включ. | 0,02 | 0,03 |
| Св 0,30 » 0,50 » | 0,04 | 0,05 |
| » 0,50 » 1,50 » | 0,06 | 0,07 |

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИОБИЯ

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и бромфтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции ниобия при длине волны 334,4 нм в пламени ацетилен — закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для ниобия.

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 и насыщенный раствор

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. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Алюминий хлористый по ГОСТ 3759.

Ниобий по ГОСТ 16100 марки Нбш-00.

Стандартные растворы ниобия

Раствор А: 2,5 г металлического ниобия помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в 20 см³ смеси фтористоводородной и азотной кислот в соотношении 1 : 1. Растворение ведут при комнатной температуре, смесь кислот добавляют небольшими порциями. После растворения навески добавляют 30 см³ насыщенного раствора борной кислоты и оставляют стоять на 10 мин. Затем добавляют 5 см³ пероксида водорода и 10 см³ соляной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают и переливают во фторопластовый стакан, в котором проводили растворение.

1 см³ раствора А содержит 0,025 г ниобия.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 1 см³ раствора пероксида водорода, 10 см³ соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0025 г ниобия.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ раствора пероксида водорода, 10 см³ борофтористоводородной кислоты и 20 см³ раствора хлористого алюминия. После добавления каждого реактива раствор осторожно перемешивают. Затем раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.2. Раствор контрольного опыта готовят по п. 4.3.1.

4.3.3. Построение градуировочного графика

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего ниобий, в четыре из них отмеряют 1,0; 4,0; 7,0; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0025; 0,01; 0,0175; 0,025 г ниобия, и проводят растворение по п. 4.3.1.

4.3.4. Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота (восстановительное) и измеряют атомную абсорбцию ниобия при длине волны 334,4 нм.

По полученным значениям атомных абсорбций и соответствующим им массовым концентрациям ниобия строят градуировочный

график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация ниобия, г/см³».

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

4.4. Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

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

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

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески в растворе пробы, г.

4.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 5.

Таблица 5

| Массовая доля ниобия, % | Абсолютное допускаемое расхождение, % | |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------------|
| | результатов параллельных определений | результатов анализа |
| От 0,50 до 1,00 включ | 0,05 | 0,10 |
| Св. 1,00 » 2,50 » | 0,10 | 0,15 |
| » 2,50 » 5,00 » | 0,15 | 0,20 |

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; 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 19863.9—80

4. Периодичность проверки — 5 лет

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД на который дана ссылка | Номер пункта |
|---|---------------|
| ГОСТ 3118—77 | 2 2, 3 2, 4 2 |
| ГОСТ 3759—75 | 4 2 |
| ГОСТ 4204—77 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 4461—77 | 4 2 |
| ГОСТ 5456—79 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 5457—75 | 4 2 |
| ГОСТ 5817—77 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 7172—76 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 9656—75 | 4 2 |
| ГОСТ 10484—78 | 4 2 |
| ГОСТ 10652—73 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 10929—76 | 4 2 |
| ГОСТ 16100—79 | 4 2 |
| ГОСТ 17746—79 | 2 2, 3 2 |
| ГОСТ 25086—87 | 1 1 |
| ТУ 6—09—1678—86 | 2 2, 3 2 |