

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ**Методы определения вольфрама**

Titanium alloys.
Methods for the determination of tungsten

ГОСТ**19863.4—91**

ОКСТУ 1809

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрические (при массовой доле от 0,1 до 6,0%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,5 до 6,0%) методы определения вольфрама.

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 ВОЛЬФРАМА

(при массовой доле вольфрама от 1,0 до 6,0%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе серной кислоты, образовании желтого комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданистым аммонием после предварительного восстановления шестивалентного вольфрама треххлористым титаном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

Титан, железо, никель и хром предварительно отделяют гидроксидом натрия. Влияние молибдена при соотношении молибдена и вольфрама не более чем 1 : 1 устраняют добавлением соответствующей массовой доли молибдена при построении градуировочного графика.

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

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 300 см³ воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и растворы 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1 : 5.

Смесь кислот: к 300 см³ соляной кислоты приливают 100 см³ азотной кислоты и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, растворы 20 г/дм³ и 200 г/дм³.

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

Титан по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Титан треххлористый, раствор 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, накрывают часовым стеклом или воронкой и растворяют при нагревании, поддерживая постоянный объем тем же раствором соляной кислоты.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 2 : 1 до метки и перемешивают. Раствор пригоден для применения в течение 4 сут при хранении в темном месте в колбе с пробкой.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289.

Стандартный раствор вольфрама: 1,7941 г вольфрамовокислого натрия помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ раствора гидроксида натрия 20 г/дм³ и растворяют при умеренном нагревании.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают раствором гидроксида натрия 20 г/дм³ до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора содержит 0,001 г вольфрама.

Для установления массовой концентрации вольфрама аликвотные части по 50 см³ стандартного раствора вольфрама помещают в три стакана вместимостью по 400 см³, приливают по 15 см³ азотной кислоты и выпаривают до объема 5—6 см³. Затем приливают по 100 см³ кипящей воды, кипятят 15 мин, добавляют мацерированную бумагу и взбалтывают.

Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («бе-

лая лента») и промывают 5—6 раз раствором азотной кислоты, нагретым до 30—40°C.

Фильтр с осадком помещают в доведенный при температуре 750—800°C до постоянной массы и взвешенный фарфоровый или платиновый тигель, подсушивают, осторожно озоляют при температуре 400—500°C, прокаливают в муфельной печи при температуре 750—800°C в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию вольфрамвокислого натрия по вольфраму (T) в г/см³ вычисляют по формуле

$$T = \frac{(m - m_1) \cdot 0,7930}{V}, \quad (1)$$

где m — масса тигля с осадком, г;

m_1 — масса тигля, г;

V — объем раствора вольфрамвокислого натрия, взятый для установления массовой концентрации, см³;

0,7930 — коэффициент пересчета триоксида вольфрама на вольфрам.

Железо (III) хлорид 6-водное по ГОСТ 4147, раствор 100 г/дм³. 100 г хлорида железа (III) помещают в стакан вместимостью 1000 см³ и растворяют в 200 см³ раствора соляной кислоты 1 : 4, приливают 700 см³ воды и перемешивают.

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

Стандартный раствор молибдена: 1 г молибдена помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 30 см³ смеси кислот. Затем приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 1 и выпаривают до появления белых паров. Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей; раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г молибдена.

Метилловый оранжевый: 0,1 г реагента растворяют в 100 см³ воды при слабом нагревании.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и нагревают до полного растворения. В раствор добавляют по каплям азотную кислоту до исчезновения фиолетовой окраски, три капли в избыток, выпаривают до появления густых белых паров и продолжают нагревание в течение 3 мин.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 40 см³ воды и нагревают до растворения солей, перемешивают, добавляют 10 см³ раствора хлорида железа (III), 40 см³ раствора гидроксида натрия 200 г/дм³ и перемешивают.

Раствор переводят порциями по 10 см³ в мерную колбу вместимостью 250 см³, содержащую 50 см³ раствора гидроксида натрия, нагретого до температуры 80—85°C. Колбу обмывают 10 см³ горячего раствора гидроксида натрия 200 г/дм³, перемешивают, охлаждают до комнатной температуры в проточной воде, доливают водой до метки и перемешивают.

Осадку дают отстояться в течение 15—20 мин, раствор фильтруют через фильтр средней плотности («белая лента») в коническую колбу вместимостью 250 см³, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора в соответствии с табл. 1 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 2 см³ раствора роданистого аммония, 45 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, перемешивают и охлаждают до температуры 15—17°C.

Таблица 1

Массовая доля вольфрама, %	Объем аликвотной части, см ³
От 1,0 до 3,0 включ	10
Св 3,0 » 6,0 »	5

К охлажденному раствору приливают пятнадцать капель (порциями по пять капель) раствора треххлористого титана. В случае присутствия в сплаве молибдена треххлористый титан приливают порциями по четыре капли до исчезновения красно-оранжевой окраски комплексного соединения молибдена с роданид-ионами и пять капель в избыток. Через 5 мин после образования устойчивой желто-зеленой окраски доливают раствором соляной кислоты 1 : 1 до метки и перемешивают.

2.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин, но не позднее чем через 30 мин при длине волны 400 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, который готовят по п. 2.3.1 со всеми используемыми в анализе реактивами.

2.3.3. Массовую долю вольфрама вычисляют по градуировочному графику.

2.3.4. Построение градуировочного графика

В семь конических колб вместимостью по 250 см³ помещают навески титана массой по 0,25 г. В шесть из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см³ стандартного раствора вольфрама, что со-

ответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 г вольфрама, приливают 40 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и далее продолжают по п. 2.3.1.

При наличии в сплаве молибдена в восемь конических колб вместимостью по 250 см³ отмеряют стандартный раствор молибдена в количестве, соответствующем массовой доле молибдена в пробе. Раствором сравнения служит раствор, в который не введен вольфрам.

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

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса вольфрама 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 вольфрама, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 1,00 до 2,00 включ.	0,10	0,15
Св. 2,00 » 4,00 »	0,20	0,25
» 4,00 » 6,00 »	0,30	0,35

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

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

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси соляной и бромоводородной кислот, образовании желтого комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданистым аммонием после предварительного восстановления шестивалентного вольфрама треххлористым титаном и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

Влияние молибдена при соотношении молибдена и вольфрама

не более чем 1 : 1 устраняют добавлением соответствующей массовой доли молибдена при построении градуировочного графика.

Метод применим для сплавов с массовой долей вольфрама не более 1,5%.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 300 см³ воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

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

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³, раствор 1 : 5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

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.

Аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор 150 г/дм³.

Титан по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Титан треххлористый, раствор 10 г/дм³: 1 г титана помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, накрывают часовым стеклом или воронкой и растворяют при нагревании, поддерживая постоянный объем тем же раствором соляной кислоты.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствором соляной кислоты 2 : 1 до метки и перемешивают.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 20 г/дм³.

Натрий вольфрамвокислый 2-водный по ГОСТ 18289.

Стандартный раствор вольфрама — по п. 2.2.

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

Стандартный раствор молибдена — по п. 2.2.

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 соляной кислоты, 1 см³ борофтористоводородной кислоты и нагревают до полного растворения.

Таблица 3

Массовая доля вольфрама, %	Масса навески пробы, г
От 0,1 до 0,5 включ.	0,5
Св. 0,5 » 1,5 »	0,2

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ раствора роданистого аммония, пятнадцать капель (порциями по пять капель) раствора треххлористого титана, доливают раствором соляной кислоты 1 : 1 до метки и перемешивают.

3.3.2. Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин, но не позднее чем через 30 мин при длине волны 400 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 30 мм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта: навеску титана в соответствии с табл. 3 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³ и продолжают анализ по п. 3.3.1.

3.3.3. Массовую долю вольфрама вычисляют по градуировочному графику.

3.3.4. Построение градуировочного графика

В девять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают навески титана в соответствии с табл. 3. В восемь из них отмеряют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 см³ стандартного раствора вольфрама, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025; 0,003; 0,0035; 0,004 г вольфрама, приливают по 20 см³ соляной кислоты, 1 см³ бромфтористоводородной кислоты и продолжают анализ по п. 3.3.1.

При наличии в сплаве молибдена в девять конических колб вместимостью по 100 см³ отмеряют стандартный раствор молибдена в количестве, соответствующем массовой доле молибдена в пробе.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен вольфрам.

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

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (3)$$

где m — масса вольфрама 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 вольфрама, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,10 до 0,25 включ.	0,04	0,05
Св. 0,25 » 0,75 »	0,08	0,10
» 0,75 » 1,50 »	0,10	0,15

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и бромфтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции вольфрама при длине волны 255,1 нм в пламени ацетилен — закись азота.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для вольфрама.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

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

Кислота азотная по ГОСТ 11125 плотностью 1,35—1,40 г/см³ и раствор 1 : 5.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Смесь фтористоводородной и азотной кислот в соотношении 1 : 1.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

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.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Вольфрам высокой чистоты по ТУ 48-19-57.

Стандартные растворы вольфрама

Раствор А: 5 г вольфрама помещают во фторопластовый стакан, добавляют 75 см³ смеси фтористоводородной и азотной кислот в соотношении 1 : 1. После растворения навески раствор пере-

водят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора А содержит 0,01 г вольфрама

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, готовят перед употреблением

1 см³ раствора Б содержит 0,001 г вольфрама.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты 2.1, 1 см³ бромфтористоводородной кислоты и растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 1 см³ пероксида водорода, 10 см³ бромфтористоводородной кислоты и 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

4.3.3.1 При массовой доле вольфрама от 0,5 до 2,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего вольфрама, и проводят растворение по п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01 г вольфрама, и далее продолжают анализ по п. 4.3.1.

4.3.3.2. При массовой доле вольфрама свыше 2,0 до 6,0%

В пять конических колб вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г навески сплава, аналогичного по составу анализируемому, но не содержащего вольфрама, и проводят растворение по п. 4.3.1, затем в четыре из них отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 см³ стандартного раствора А, что соответствует 0,01; 0,02; 0,03; 0,04 г вольфрама, и далее выполняют операции 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 вольфрама при длине волны 255,1 нм.

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

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

4.4 Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (4)$$

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

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

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы, г.

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

Таблица 5

Массовая доля вольфрама, %	Абсолютное допустимое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,10
Св. 1,00 » 2,00 »	0,10	0,15
» 2,00 » 4,00 »	0,15	0,20
» 4,00 » 6,00 »	0,25	0,30

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 05.05.91 № 625

3. ВЗАМЕН ГОСТ 19863.4—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 4147—74	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4328—77	2.2; 3.2
ГОСТ 4461—77	2.2; 3.2
ГОСТ 5457—75	4.2
ГОСТ 9655—75	3.2; 4.2
ГОСТ 10484—78	3.2; 4.2
ГОСТ 10929—76	4.2
ГОСТ 11125—84	4.2
ГОСТ 17746—79	2.2; 3.2
ГОСТ 18289—78	2.2; 3.2
ГОСТ 25086—87	1.1
ГОСТ 27067—86	2.2; 3.2
ТУ 6-09-1678—86	2.2; 3.2
ТУ 48-19-69—80	2.2; 3.2
ТУ 48-19-57—78	4.2