

В. Т. ЭЛВЕЛЛ, Д. Ф. ВУД

АНАЛИЗ
НОВЫХ МЕТАЛЛОВ

**ANALYSIS OF THE
NEW METALS**

*Titanium, Zirconium, Hafnium,
Niobium, Tantalum, Tungsten
and their Alloys*

by

W. T. ELWELL

*Chief Analyst,
Imperial Metal Industries (Kynoch) Limited*

and

D. F. WOOD

*Technical Officer,
Imperial Metal Industries (Kynoch) Limited*

PERGAMON PRESS

**OXFORD · LONDON · EDINBURGH · NEW YORK
TORONTO · PARIS · BRAUNSCHWEIG**

В. Т. ЭЛВЕЛЛ, Д. Ф. ВУД

**АНАЛИЗ
НОВЫХ МЕТАЛЛОВ**

**ТИТАН, ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ,
НИОБИЙ, ТАНТАЛ, ВОЛЬФРАМ
И ИХ СПЛАВЫ**

ПЕРЕВОД С АНГЛИЙСКОГО
КАНД. ТЕХН. НАУК
И. Б. БРАВЕРМАНА

ИЗДАТЕЛЬСТВО
• ХИМИЯ
1970

В. Т. Элвелл, Д. Ф. Вуд. **Анализ новых металлов** — Перевод с английского канд. техн. наук И. Б. Бравермана.

В книге описаны методы определения более 30 элементов в титане, цирконии, гафнии и их сплавах, а также методы анализа ниобия, тантала, вольфрама и сплавов этих металлов. Большое внимание уделяется инструментальным методам анализа — рентгено-спектральному, спектрографическому, полярографическому, фотометрическому и др.

Книга предназначена для химиков-аналитиков, работающих в химической, металлургической и других отраслях промышленности.

2-5-5
192-69

В. Т. Элвелл, Д. Ф. Вуд

Анализ новых металлов

Перевод с английского

220с. М., издательство «Химия», 1970 г.

Редактор В. Л. Абрамова

Художник Ю. М. Сигов

Техн. редактор В. В. Коган

Корректоры Л. П. Кирьянова, Т. Р. Киприянова

Подписано к печати 16/IV 1970 г.

Формат 60×90^{1/16}. Печ. л. 13,75. Уч.-изд. л. 15,43
Заказ 1154 Цена 1 р. 72 к. Тираж 3000 экз. Бумага тип. № 1
Темплан 1969 г. № 192

Московская типография № 21 Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
Москва 88, Угрешская, 12

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
Введение	11
Отбор пробы	11
Общие сведения	14
Глава I. Титан и его сплавы	17
Типичный состав титановых продуктов	17
Алюминий	17
Бор	22
Кальций	26
Углерод	27
Хлор	34
Хром	37
Кобальт	39
Медь	42
Водород	46
Железо	50
Магний	52
Марганец	59
Влага	62
Молибден	63
Никель	69
Азот	72
Кислород и водород	76
Фосфор	84
Кремний	87
Серебро	90
Натрий	91
Олово	96
Титан	98
Вольфрам	101
Ванадий и хром	105
Цинк	108
Цирконий	109

Спектральный анализ титана и титановых сплавов	112
Капельный анализ	116
Глава II. Цирконий, гафний и их сплавы	118
Типичный состав циркониевых и гафниевых продук- тов	118
Алюминий	119
Бор	121
Кадмий	125
Кальций	128
Углерод	130
Хлор	131
Хром	131
Кобальт	133
Медь и молибден	134
Водород	136
Железо	136
Свинец	137
Литий	139
Магний	141
Марганец	142
Молибден и медь	142
Никель	143
Ниобий	144
Азот	149
Кислород и водород	150
Фосфор	150
Кремний	150
Натрий	151
Тантал	151
Олово и свинец	153
Титан	158
Вольфрам	159
Уран	161
Ванадий	164
Цинк	164
Спектральный анализ циркония, циркониевых спла- вов и гафния	166
Рентгено-флуоресцентный метод определения компо- нентов сплава Zr20	187
Глава III. Ниобий и его сплавы	188
Алюминий	188
Бор	190
Углерод	191
Хром	191
Медь и цинк	191
Водород	192

Железо	192
Молибден и вольфрам	195
Никель	197
Азот	198
Кислород и водород	198
Кремний	198
Титан	199
Вольфрам	200
Ванадий	201
Цирконий (или гафний)	201
Спектральный анализ ниобия	205

Глава IV. Тантал и его сплавы	208
Углерод	208
Железо	208
Молибден и вольфрам	208
Азот	209
Кислород и водород	209
Цирконий	209

Глава V. Вольфрам и его сплавы	211
Бор	211
Углерод	211
Водород	212
Железо	212
Молибден	212
Никель	213
Азот	214
Кислород и водород	214
Фосфор	214
Титан	215
Цирконий (или гафний)	216

ПРЕДИСЛОВИЕ

Монография «Анализ новых металлов» представляет собой переработанное и расширенное издание опубликованной в 1961 г. книги «Анализ титана, циркония и их сплавов».

В монографию включены методы анализа гафния, ниобия, тантала, вольфрама и их сплавов, а также модернизированные методы анализа титана и циркония.

Концерн «Imperial Metal Industries (Kynoch) Ltd.» (ранее назывался «Imperial Chemical Industries Ltd. Metals Division») накопил большой опыт по анализу новых металлов. В монографии подробно описаны методики анализа этих металлов, постоянно используемые в лабораториях концерна. Таким образом, читатель может детально ознакомиться с результатами исследований и достижениями концерна в области аналитической химии.

Одна из задач Аналитической лаборатории научно-исследовательского отдела концерна — разработка новых и улучшенных методик, а также повышение их точности и надежности. Например, прежний фотометрический метод определения бора был основан на предварительной дистилляции бора в виде борнометилового эфира с последующим образованием руброкуркумина в тщательно контролируемых условиях. Приведенный новый метод не требует ни дистилляции, ни создания особых условий. Это особенно ценно для определения бора при концентрации ниже $5 \cdot 10^{-5} \%$.

В книге описан также новый фотометрический метод определения циркония, основанный на экстракции циркония три-*n*-октилфосфиноксидом с последующим образованием цветного цирконийпирокатехинфиолетового комплекса. Этот метод нашел широкое применение и особенно удобен для определения небольших количеств циркония (ниже 0,002%) в ниобии.

Впервые включены флуоресцентные методы анализа (при облучении рентгеновскими лучами). Однако авторы дали лишь необходимую информацию об этих методах с целью показать их преимущества по сравнению со многими другими, приведенными в этой книге.

Значительно шире представлены спектральные методы анализа. Так, впервые описаны методы определения кадмия, свинца и бора в цирконии, переработаны и модернизированы спектральные методы определения других элементов и включены методы прямого спектрального анализа твердых проб.

Все возрастающее значение в аналитической химии приобретает полярография. Этот метод особенно удобен в том случае, когда пробу можно легко растворить и анализировать раствор. Полярографические методы анализа циркония и гафния оказались применимыми и для многих других элементов.

Современные тенденции в аналитической химии заключаются в дальнейшей «инструментализации» анализа. Однако обычные способы анализа не всегда теряют значение с введением инструментальных методов. Применение инструментальных методов возможно лишь при наличии эталонных образцов с известным составом, которые анализируют химическими методами.

Неверно думать, что рекомендуемые в этой книге методы анализа являются единственно надежными для точного определения компонентов. Отметим лишь, что все они либо уже разработаны, либо надежность их подтверждена в аналитической лаборатории концерна.

В одной из рецензий на «Анализ титана, циркония и их сплавов» авторов критиковали за то, что в книгу был включен химический метод определения кислорода. Однако в настоящем издании этот метод остался, поскольку он может найти применение в лабораториях, которые еще не оснащены дорогим оборудованием для вакуумной плавки.

Сотрудники концерна «Imperial Metal Industries (Kynoch) Ltd.» внесли значительный вклад в аналитическую химию новых металлов, однако многие методы, опубликованные в данной книге, заимствованы из трудов ученых-аналитиков, работающих в смежных областях, что авторы считают своим долгом отметить.

Книга «Анализ новых металлов» была задумана как лабораторный справочник, содержащий важнейшие сведения по анализу титана, циркония, гафния, ниобия, тантала, вольфрама и их сплавов, а не как подробная монография по аналитической химии этих элементов, поскольку такая информация легко может быть получена из дру-

гих источников¹⁻⁴. Однако для того, чтобы химик-аналитик смог дать более квалифицированную оценку принципам и ограничениям рекомендованных методов, в настоящем издании приводятся более детальные описания методик определения каждого элемента. Более подробные сведения читатель может найти в рекомендуемой литературе.

В большинстве случаев приводится несколько методов анализа одного элемента, указаны области применения метода и ограничения для них. Располагая такими сведениями, читатель сможет сам сделать выбор.

Во введении рассмотрены способы отбора проб и подготовки реагентов, а также применяемые сокращения. В соответствии с этим описаны все методы анализа. Именно поэтому, а также в связи с тем, что химические свойства титана, циркония, гафния, ниобия, тантала и вольфрама весьма близки, оказалось возможным изложить необходимые сведения по аналитической химии этих металлов в одной книге. Мы надеемся, что материал изложен простым, ясным языком без ненужных повторов.

Исследовательский отдел
«Imperial Metal Industries (Kynoch) Ltd».

УИТТОН
БИРМИНГЕМ 6
6 апреля 1965 г.

ВВЕДЕНИЕ

ОТБОР ПРОБЫ

Для отбора проб титановой или циркониевой губки необходимо применять специальные методы. Трудности, существовавшие ранее при получении проб некоторых сортов титана, устранены в результате улучшения качества и повышения однородности исходного продукта, а также в результате усовершенствования методов плавления металла. Однако в зависимости от состояния анализируемого материала при отборе пробы все же необходимо соблюдать меры предосторожности.

При анализе следует избегать попадания следов масла, смазки, влаги и других примесей, а также не допускать контакта продукта с кислородом или азотом воздуха. Это непереносимое условие и всех операций, связанных с отбором пробы на станках, когда смазочное масло можно использовать только в случае крайней необходимости. Попавшее в продукт железо необходимо извлекать магнитом.

В связи с пирофорностью тонко измельченного титана, гафния, и особенно циркония, необходимо соблюдать осторожность при всех механизированных операциях. Тантал и ниобий менее пирофорны, чем титан.

Отбор пробы титановой или циркониевой губки, получаемой по Кролль-процессу

В связи с гетерогенностью губки, получаемой в Кролль-процессе, при отборе пробы возникают различные трудности, которые удается свести к минимуму, используя методики отбора пробы, изложенные ниже.

Брикетиrowание стружки и сверление. Отбирают приблизительно 450 г продукта и прессуют стружку под давлением около 400 кг/см^2 . Получают блок размерами $12,9 \text{ см}^2 \times 3,8 \text{ см}$. Просверливают не менее девяти произвольно расположенных сквозных отверстий диаметром 1,3 см, что позволяет получить приблизительно 50 г материала. Тщательно перемешивают порошкообразный продукт, взвешивают и просеивают через сито (44 меш). Затем взвешивают каждую фракцию.

Все анализируемые пробы должны содержать крупную и мелкую фракции в количестве, пропорциональном их содержанию в порошкообразном продукте. В случае определения кислорода и водорода пробу повторно брикетуют. Большие преимущества дает получение слитка массой около 100 г дуговой плавкой в небольшой вакуумной печи или в атмосфере высокочистого аргона. Это позволяет отобрать более однородную пробу.

Растворение пробы. Пробу сыпучего продукта берут методом прокладки канавок до получения массы, приблизительно равной 450 г. Затем пробу засыпают в конус и квартую до получения массы около 10 г. Эту пробу растворяют в 750 мл серной кислоты с обратным холодильником, охлаждают и разбавляют водой до объема 1 л.

Для отдельных анализов отбирают аликвотные части.

Отбор проб титановых гранул (получены в процессе натрийтермического восстановления тетрахлорида титана, разработанного концерном «Imperial Chemical Industries»)

Обычно пробы этого продукта берут механическим путем, но в связи с однородностью гранул можно отбирать пробу либо по методу прокладки канавок, либо квартованием.

Для обычных анализов достаточно проба массой 1 г.

Отбор пробы из кристаллического слитка гафния

Среднюю пробу получают из продукта, взятого с обоих концов слитка гафния, поскольку, по некоторым данным, в этом материале происходит сегрегация примесей.

Отбор проб из слитков или проката

Пробы таких материалов берут на сверлильном или токарном станке, предварительно удалив поверхностную окисную пленку, образовавшуюся при термической обработке. Когда требуется быстрое растворение металла, отбирают тонко измельченные пробы. При определении кислорода или водорода проба должна быть компактной. Также в виде одного компактного куска должна быть проба для определения азота, но если металл трудно растворяется, то проба может состоять из нескольких кусков.

Замечания к отбору проб металлов методами снятия стружки и сверления

Все описанные в этой книге металлы и сплавы легко обрабатываются на станках, отвечающих специальным требованиям. Однако для вольфрама машинная обработка не обязательна.

При любых механизированных операциях важно обеспечить жесткое крепление рабочего куска сплава и режущего приспособле-

ния. Резец или сверло должны быть в хорошем состоянии и тверже, чем это необходимо для резания сталей.

Все новые металлы, за исключением вольфрама, в особенности ниобий и тантал, склонны натираться на другие металлы, поэтому следует избегать скользящего контакта между рабочим куском металла и крепежным приспособлением.

Скорости резания должны быть минимальными, а подача максимальной в зависимости от прочности и твердости реза.

Резцы могут быть изготовлены из стали для высокоскоростного резания и литых сплавов. Такие резцы применяют при отборе проб чистых ниобия и тантала. Для некоторых сплавов этих металлов и вольфрама необходимо использовать резцы из карбида вольфрама.

Угол продольного уклона реза из карбида вольфрама может колебаться от +6 до -7° в зависимости от точности обработки. Резцы из литых сплавов лучше всего работают при угле +5°, а резцы из сталей для высокоскоростного резания — при угле до +20°. Величину заднего угла сверл всегда желательно иметь приблизительно 7°.

Ниже даются пределы, в которых могут изменяться скорости резания (в м/сек) различными резцами, обеспечивающие оптимальные условия обработки материалов на основе титана* и циркония:

	Ti115, Ti125, Ti130, Zr10, Zr20, Zr30	Ti160, Ti230, Ti314C, Ti150	Ti314A, Ti317, Ti318A, Ti679
Сталь для высокоскоростного резания	0,51—0,61	0,31—0,406	0,1—0,2
Литой сплав	0,61—0,71	0,41—0,51	0,2—0,31
Карбид вольфрама	1,02—1,52	0,76—1,02	0,51—0,61

Приведенными данными можно руководствоваться при выборе скорости резания других материалов.

Сплавы новых металлов можно сверлить коротким стальным сверлом. Диаметр отверстия должен быть минимальным. Для небольших отверстий диаметром менее 0,63 см лучшим считается угол заточки сверла 140°, а для более крупных следует применять сверла с углом 90° или с двойным углом заточки.

Если необходимо просверлить отверстия глубиной, превышающей пять диаметров, рекомендуется периодически прочищать сверло. Для сверления небольших отверстий следует поддерживать постоянную скорость подачи от 0,05 до 0,125 мм за один оборот, а для сверления больших отверстий — скорость подачи 0,125—0,225 мм за один оборот.

Распиловку следует проводить со скоростью на 25—50% меньше скорости резания стали, имеющей сравнимую твердость. Если технология допускает использование смазочного масла при распиловке, то применяют парафиновое масло. Однако перед анализом необходимо убедиться в полном удалении парафина из пробы.

Независимо от типа режущего инструмента очень важно, чтобы он всегда был хорошо заточен и заменялся прежде чем износ его станет заметным.

* Все сорта титана получены концерном «Imperial Metal Industries Ltd».

Все операции по отбору пробы должны выполняться в условиях, обеспечивающих минимальное выделение тепла. Поэтому необходимо работать при низких скоростях резания и небольшой подаче.

Проба, полученная на сверлильном или токарном станке, имеет примеси металлического железа, которое обычно извлекается магнитом. Следы смазки удаляют из пробы обработкой, например, трихлорэтиленом с последующей промывкой разбавленной кислотой, водой и ацетоном. Для промывки титановых проб применяется холодная соляная кислота (1 : 2), а для других металлов — горячая соляная кислота (1 : 1).

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

При составлении этой книги мы исходили из того, что читатель хорошо знаком с правилами техники безопасности.

Номенклатура и сокращения взяты в соответствии с рекомендациями Британского Института стандартов⁵ и Британского Химического Общества⁶.

Мы старались по возможности ограничить использование фирменных названий, таких, как, например, ангидрон (безводный перхлорат магния) и карбосорб (щелочноасбестовый самоиндикаторный адсорбент); в равной степени это относится и к альтернативным названиям заводских марок.

В большинстве пособий по весовому анализу много внимания уделяется операциям сушки и сжигания бумажных фильтров, поэтому методика проведения этих операций в книге подробно не рассматривается. Однако следует особо подчеркнуть, что перед сжиганием бумажные фильтры с осадком должны быть высушены, а бумага обуглена при сравнительно низкой температуре (ниже 500 °С). Тигель накрывают плотно прилегающей крышкой, бумаге не дают воспламениться, избегая таким образом механических потерь осадка. При анализе рекомендуется использовать бумажные фильтры диаметром 11—12,5 см, если, конечно, не оговаривается специально иной диаметр фильтра.

Всегда при анализе предлагается использование дистиллированной воды. Если нет специальных разъяснений, то разбавление следует проводить холодной дистиллированной водой. Все растворы в процессе анализа должны перемешиваться и только после этого нагреваться или охлаждаться.

Следует использовать реактивы квалификации ч. д. а.

В тех случаях, когда для получения калибровочного графика или в холостых опытах необходимо вводить анализируемый металл, например титан, он должен быть высокой чистоты, и по возможности не содержать определяемой примеси.

Обычно параллельно с анализом следует проводить холостой опыт и затем вводить поправку. Это особенно важно в фотометрических и полярографических методах анализа. Реагенты должны отбираться так, чтобы с гарантией обеспечить минимальную поправку.

При фотометрическом анализе оптические плотности растворов измеряются при 20 ± 1 °С. В кювету сравнения обычно наливают воду, а в дифференциальных фотометрических методах анализа в компенсационную кювету помещают холостой раствор. Рекомендуемыми длинами волн и размерами кювет можно руководствоваться при построении калибровочных графиков независимо от типа применяемого спектрофотометра. Необходимо по возможности создавать такие условия, чтобы оптическая плотность испытуемого раствора была 0,15—0,75. При построении калибровочного графика этот интервал должен быть несколько расширен.

Приведенные полярографические потенциалы измерены относительно ртутного анода.

Для более полного представления об ограниченности описанных методов анализа указаны пределы применимости метода и допустимые содержания примесей, мешающих анализу. Однако эти сведения носят ориентировочный характер.

Воспроизводимость метода приводится в форме стандартного отклонения, полученного из данных не менее шести определений, выполненных двумя аналитиками.

Стандартное отклонение S может быть рассчитано по следующему уравнению:

$$S = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

где x_1, x_2, \dots, x_n — результаты измерений; \bar{x} — среднее арифметическое значение измеренных величин; n — число определений.

В некоторых спектральных методах при одновременном определении нескольких элементов воспроизводимость дается в виде процентного отклонения от среднего значения. Если нет специальной оговорки, воспроизводимости методов при анализе нескольких металлов, в частности титана и циркония, являются величинами одного порядка.

Детальные инструкции для работы на различных приборах, таких, как полярографы «Mervyn-Harwell Square-Wave» и «Davis Differential Cathode-Ray A-1660 — Southern Analytical», фотометры пламени типа «EEL» и «Hilger и W atts», спектрофотометр типа «Unicam», прибор «Hilger и W atts» или «Perkin — Elmer» (Перкина — Элмера), модель 303 и другие, не даются, так как эти приборы применяются в большинстве лабораторий.

Указанные выше приборы могут быть заменены другими подобного типа.

При анализе металлов наиболее широко используются следующие реактивы:

Аммиак, раствор, пл. 0,91 г/см³.

Соляная кислота, пл. 1,16—1,18 г/см³.

Азотная кислота, пл. 1,42 г/см³.

Серная кислота, пл. 1,84 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор

Бромистоводородная кислота, пл. 1,46—1,49 г/см³.

Крахмал. Приготавливают суспензию 1 г «растворимого» крахмала в 10 мл воды, добавляют 90 мл кипящей воды и охлаждают. Пользоваться следует только свежеприготовленным реактивом.

Комплексон III.

Борофтористоводородная кислота. К 280 мл фтористоводородной кислоты при 10 °С добавляют 130 г борной кислоты. Хранят реактив в полиэтиленовом сосуде.

При отсутствии готовых реактивов указанной концентрации можно применять реактивы иной концентрации, но необходимо вводить поправку на объем. В ряде случаев изменение концентрации не имеет большого значения, например, вместо 40%-ной фтористоводородной кислоты может быть использована 48%-ная кислота.

Для титана, циркония, гафния и их сплавов обычно в качестве растворителя рекомендуется смесь борофтористоводородной кислоты с серной или соляной кислотой. При низких концентрациях борофтористоводородной кислоты можно использовать для растворения стеклянную посуду. Для растворения титана и большинства титановых сплавов может служить серная или соляная кислота. Титан, цирконий, гафний и большинство сплавов этих металлов легко растворяются во фтористоводородной кислоте. В этом случае необходимо применять платиновую или полиэтиленовую посуду.

После растворения пробы растворы зачастую окисляют азотной кислотой, затем упаривают с серной кислотой для удаления избытка азотной кислоты. Если следы азотной кислоты могут помешать на последующих стадиях анализа, раствор необходимо охладить, разбавить небольшим количеством воды для разложения стойких соединений нитросерной кислоты и затем снова упарить до появления паров серной кислоты.

Ниобий и тантал трудно растворимы в любой минеральной кислоте, но легко растворимы в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Эта смесь используется для растворения указанных металлов с последующим упариванием раствора с серной кислотой. Ниобий и тантал растворяются также в смеси гидросульфата калия и серной кислоты, но если тантал недостаточно тонко измельчен, скорость растворения очень мала. Этот способ применяют иногда для растворения титановых, циркониевых и гафниевых проб.

Чтобы избежать потерь в процессе растворения пробы, стаканы необходимо накрывать стеклами (лучше применять высокие стаканы). По той же причине важно накрывать платиновые сосуды платиновыми крышками.

ТИПИЧНЫЙ СОСТАВ ТИТАНОВЫХ ПРОДУКТОВ

Промышленные сорта титана без легирующих добавок: Ti115, Ti125, Ti130, Ti150 и Ti160. Составы промышленных сортов титановых сплавов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Состав титановых сплавов

Марка сплава	Компоненты сплава, %							
	Al	Cu	Mn	Mo	Si	Sn	V	Zr
Ti205				14—16				
Ti230		2—3						
Ti314A	3—5		3—5					
Ti314C	0,5—2,5		0,5—2,5					
Ti317	4,5—5,5					2—3		
Ti318A	5,5—6,5						3,5—4,5	
Ti679	2,0—2,5			0,8—1,2	0,1—0,25	10,5—11,5		4—6
Ti680	2,0—2,5			3,5—4,5	0,1—0,25	10,5—11,5		

Максимальное содержание железа и углерода составляет соответственно 0,2 и 0,1%, водорода — 0,006—0,015%; содержание кислорода не должно превышать 0,25%.

АЛЮМИНИЙ

Прямой химический метод определения алюминия в титане и его сплавах пока не разработан. Методика анализа зависит от способа отделения титана; либо его осаждают в виде гидроксида титана из щелочных растворов⁷, либо в виде купфероната титана из кислых растворов⁸. Методы разделения, включающие осаждение основного металла, не всегда приемлемы, поскольку другие ионы соосаждаются или сорбируются осадком. Однако в рекомендуемых авторами методах потери алюминия незначительны в том интервале концентраций, для которого эти методы разработаны.

Фотометрический метод используется главным образом для определения алюминия при содержании его в металле 0,02—0,5%. Он включает предварительную операцию экстракции купфероната титана

хлороформом из сернокислого раствора. Далее алюминий определяют методом, основанным на реакции алюминия с алюминоном в ацетатном растворе (рН 5,3), в результате которой образуется соединение, окрашенное в красный цвет⁹. Мешающее влияние небольших количеств меди и железа подавляется добавкой тиогликолевой кислоты. Если титан извлечен не полностью, он будет осаждаться, сорбируя алюминон.

При экстракции купферонатов в органическую фазу попадают также некоторые другие металлы, в том числе железо, олово, ванадий, уран, молибден, цирконий и гафний; в водной фазе остаются алюминий, магний, бериллий, марганец, никель, цинк и хром.

При определении небольших количеств алюминия по реакции с алюминоном нельзя отделять титан щелочью, так как высокие концентрации солей натрия резко увеличивают ошибку анализа.

Мешающее влияние хрома заключается в том, что он усиливает интенсивность окраски раствора, но при содержании алюминия в пределах 0,02—0,15% можно ввести поправку на присутствие до 0,05% хрома добавлением эквивалентного количества хрома к холостому раствору. Большие количества хрома могут быть отделены, например, электролизом с ртутным катодом⁸ в разбавленном сернокислом растворе с последующим осаждением купфероном и разложением органических продуктов. При электролизе происходит одновременно отделение примесей меди, цинка, кобальта и никеля. В определенных условиях бериллий также образует красный комплекс с алюминоном.

Для определения более 0,5% алюминия применяются объемные методы. В этих методах предусмотрено предварительное отделение титана осаждением его гидроокиси из щелочных растворов. С титаном осаждаются железо, марганец, частично хром и ванадий. Молибден остается в растворе.

В объемном методе (см. стр. 20) после отделения титана алюминий осаждают 8-оксихинолином⁸ из раствора тартрата аммония, содержащего перекись водорода. В этих условиях молибден, не отделенный титан, ванадий и хром остаются в растворе. Оксихинолят алюминия растворяют в соляной кислоте, а алюминий определяют косвенным методом — бромированием выделившегося 8-оксихинолина¹⁰. Этот метод применим для анализа сплавов, содержащих до 10% железа, марганца, хрома, молибдена, ванадия и олова.

Приведенный на стр. 22 другой объемный метод требует значительно меньше времени. В этом методе алюминий определяют добавлением к раствору, полученному после отделения титана, избытка комплексона III и обратным титрованием не связанного комплексона III стандартным раствором соли цинка с использованием ксиленолового оранжевого в качестве индикатора¹¹. Метод применим для анализа титаналюминиевых сплавов, содержащих железо и марганец. Определению мешают олово, ванадий и медь.

Реактивы

Стандартный раствор алюминия. Растворяют 0,1 г алюминия в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Охлаждают раствор и доводят его объем водой до 1 л. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л.

В 1 мл раствора содержится 0,01 мг алюминия.

Буферный раствор алюминона. Растворяют 250 г ацетата аммония в 500 мл воды, добавляют 40 мл ледяной уксусной кислоты, раствор 0,5 г алюминона в 50 мл воды и раствор 1 г бензойной кислоты в 10 мл метилового спирта. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Доводят объем раствора водой до 1 л.

К 5 г желатины добавляют 150 мл воды. Нагревают на водяной бане, осторожно перемешивая содержимое стакана до полного растворения желатины. Выливают теплый раствор в 250 мл воды, энергично перемешивая, охлаждают до комнатной температуры и доводят объем водой до 500 мл.

Медленно приливают раствор алюминона в раствор желатины, непрерывно помешивая стеклянной палочкой. Переливают раствор в колбу с притертой пробкой и хранят в темноте. Раствор должен отстаиваться в течение двух дней. Перед использованием его фильтруют через стеклянный фильтр № 3. Полученный раствор остается стабильным в течение одного месяца.

Тимоловый синий. Растворяют 0,1 г тимолового синего в 10 мл воды, содержащей примерно 0,3 г щелочи, охлаждают и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Построение калибровочного графика. В шесть мерных колб из семи емкостью по 100 мл вводят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора алюминия. Во все семь колб наливают по 2,5 мл серной кислоты (1 : 4), по 1 мл соляной кислоты (1 : 3), 2 мл тиогликолевой кислоты (1 : 20), по 20 мл воды, по одной капле тимолового синего и из бюретки по каплям приливают раствор аммиака (1 : 2) до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-розовой. Добавляют 15 мл буферного раствора алюминона, перемешивают и кипятят на водяной бане 5 мин. Охлаждают колбу до комнатной температуры и на 20 мин опускают в воду с температурой 20 °С. Доводят объемы растворов до метки водой и измеряют оптические плотности при длине волны 545 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. *Определение 0,02—0,15% алюминия.*

Растворяют навеску пробы 0,5 г в 40 мл серной кислоты (1 : 4), слегка нагревают для ускорения растворения, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту с небольшим избытком. Упаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Если необходимо, фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 540, переливают в делительную воронку емкостью 500 мл и охлаждают до 10 °С.

Добавляют 90 мл свежеприготовленного 9%-ного раствора купферона и взбалтывают содержимое воронки для коагуляции осадка. Приливают 90 мл хлороформа и снова взбалтывают 10 сек. После разделения слоев сливают нижний слой (хлороформный). Приливают 50 мл хлороформа и повторяют экстракцию. Вводят еще 10 мл раствора купферона, для полного осаждения титана. Если в растворе присутствует титан, при добавлении купферона появляется исчезающий через некоторое время белый осадок.

Экстракцию продолжают, добавляя каждый раз по 25 мл хлороформа до тех пор, пока не будет получен бесцветный органический

слой. Полноту осаждения титана проверяют, добавляя 10 мл раствора купферона. Все хлороформные экстракты немедленно сливают.

Переливают водный слой в стакан, помещают в него стеклянные кипяточные палочки, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до объема примерно 10 мл. Приливают еще 15 мл концентрированной азотной кислоты, снова упаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают. Добавляют 5 мл воды, и если не получится бесцветный раствор, вводят еще 2 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют упаривание. При получении бесцветного раствора доводят объем холодного раствора водой до 25 мл.

Добавив 10 мл соляной кислоты (1 : 1), осторожно кипятят раствор 2—3 мин, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу емкостью 500 мл и доводят объем его до метки водой.

Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, вводят 2 мл тиогликолевой кислоты (1 : 20), одну каплю тимолового синего, затем из бюретки по каплям приливают раствор аммиака (1 : 2) до тех пор, пока окраска раствора не станет бледно-розовой. Далее продолжают, как при построении калибровочного графика.

Параллельно проводят холостой опыт с 0,5 г титана высокой чистоты (см. примечание).

Содержание алюминия находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании алюминия 0,05%.

Примечание. Титан добавляется для связывания купферона, иначе последующая реакция между купфероном и серной кислотой будет протекать очень бурно.

Определение 0,1—0,5% алюминия. Из мерной колбы емкостью 500 мл отбирают аликвотную часть 25 мл и разбавляют ее до объема 100 мл. Переносят 25 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ, как описано выше.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании алюминия 0,25%.

Объемный метод

I вариант

Реактивы

Бромат-бромид калия, 0,2 н. и 0,1 н. растворы. Для приготовления 0,2 н. раствора 5,567 г бромата калия, высушенного при 105 °С, и 30 г бромида калия растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1 л. Для приготовления 0,1 н. раствора расход твердых реагентов сокращается вдвое.

Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор. Растворяют 24,8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

Для установления титра раствора отбирают 25 мл 0,1 н. бромат-бромидного раствора, добавляют 125 мл воды, 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, 40 мл соляной кислоты (4 : 1) и титруют этот раствор 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Вблизи конечной точки добавляют раствор крахмала, как описано в ходе определения.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г растворяют (см. примечание 1) в 40 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно подогревают раствор для ускорения растворения. Уровень раствора поддерживают, доливая воду. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, раствор кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают, перемешивают, нейтрализуют 35 мл 30%-ного раствора щелочи, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл, содержащую 25 мл 30%-ного раствора щелочи. В процессе приливания реактивов колбу встряхивают. Охлаждают раствор и доводят его объем водой до 250 мл.

После отстаивания осадка фильтруют раствор через сухой фильтр из бумаги ватман № 540 в сухую мерную колбу емкостью 100 мл. Первые 10—20 мл фильтрата отбрасывают. Переносят 100 мл фильтрата в стакан, доводят объем раствора водой до 200 мл, добавляют 3 капли 0,1%-ного раствора метилового красного, подкисляют соляной кислотой (1 : 1) и вводят 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и 10 мл 50%-ного раствора винной кислоты. Приливают раствор аммиака до тех пор, пока розовая окраска раствора не перейдет в желтую, затем добавляют 5 мл 20%-ного раствора перекиси водорода, нагревают до 50—55 °С и осаждают алюминий 5,5%-ным раствором сульфата калия, добавляя его из расчета 0,7 мл раствора на 1 мг предполагаемого содержания алюминия и избыток 5 мл. Вводят 5 мл раствора аммиака и перемешивают.

После отстаивания осадка раствор фильтруют через фильтровальную бумагу. Тщательно промывают стакан и осадок раствором аммиака (1 : 49), после чего фильтрат и сливы можно отбросить. В тот же стакан переносят фильтр с осадком и растворяют осадок в 45 мл горячей соляной кислоты (4 : 1). Перед тем как выбросить бумажную массу, ее промывают горячей водой. Доводят объем раствора до 250 мл, охлаждают и перемешивают.

Перемешивая раствор, доливают из бюретки бромат-бромидный раствор калия (см. примечание 2) и переносят каплю раствора тонкой стеклянной палочкой на бумагу, смоченную раствором, содержащим иод и крахмал. Если не образуется синее пятно, продолжают приливать стандартный бромат-бромидный раствор до положительной реакции на иодкрахмальную бумагу. После этого вводят еще 5 мл бромат-бромидного раствора.

Добавляют к раствору 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия почти до полного исчезновения окраски. Приливают 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до появления желтой окраски.

1 мл 0,2 н. бромат-бромидного раствора калия эквивалентен 0,4497 мг алюминия.

Воспроизводимость метода 0,04% при содержании алюминия 2,5%.

Примечания. 1. При содержании выше 5% алюминия навеска пробы уменьшается. Кроме того, и аликвотная часть может быть меньше, чем рекомендуемая в методике.

2. При содержании до 2,5% алюминия используют 0,1 н. раствор (например, для анализа пробы, содержащей 2,5% алюминия, добавляют 25 мл раствора). Для определения алюминия в пробах с более высоким содержанием этого элемента применяют 0,2 н. раствор. Всегда стремятся обеспечить избыток в 5 мл 0,1 н. раствора бромат-бромиды или эквивалентный избыток 0,2 н. раствора.

II вариант

Реактивы

Стандартный раствор цинка, 0,01 М. Растворяют 6,538 г цинка высокой чистоты в 50 мл азотной кислоты (1 : 1), добавляют воду до объема 150 мл, осторожно кипятят для удаления окислов азота, охлаждают и доводят объем раствора водой до 1 л. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л.

Комплексон III, 0,01 М раствор. Растворяют 3,723 г комплексона III в воде и доводят объем водой до 1 л. Для установления титра этого раствора к 25 мл стандартного раствора цинка приливают 30 мл комплексона III и, доливая по каплям соляную кислоту (1 : 2), доводят рН раствора до 2—3 (контролируют по индикаторной бумаге). Кипятят 5 мин, охлаждают, вводят 5 капель 0,2%-ного раствора ксиленолового оранжевого и, добавляя по каплям из бюретки 10%-ный раствор уротропина, доводят рН раствора до 6,5. Для контроля пользуются индикаторной бумагой с узким интервалом рН (например, с интервалом рН 5,5—7,0).

Титруют стандартным раствором цинка до тех пор, пока желтый цвет раствора не перейдет в красно-вишневый.

Ход определения. Первые стадии этой методики аналогичны описанным в предыдущей методике (см. стр. 21).

После отделения гидроокиси титана переносят аликвотную часть раствора 100 мл в коническую колбу и добавляют из бюретки 0,01 М раствор комплексона III в количестве, достаточном для завершения реакции с алюминием и обеспечения избытка реагента 10 мл (см. примечание). Доводят рН раствора до 2—3 соляной кислотой (1 : 2) и выполняют определение так же, как при определении титра раствора комплексона III.

1 мл 0,01 М раствора комплексона III эквивалентен 0,2698 мг алюминия.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании алюминия 2,5%.

Примечание. При содержании алюминия 2% добавляют 25 мл раствора комплексона III.

БОР

Соединения бора присутствуют почти во всех реактивах, в стеклянной посуде и пыли, имеющейся в воздухе. Они составляют существенную часть некоторых косметических препаратов (например, кремов для волос). Следовательно, при определении бора, особенно малых его количеств, с целью свести к минимуму возможность загрязнения пробы необходимо соблюдать меры предосторожности.

Наиболее эффективно применение реактивов самого высокого качества и проведение анализа в специально вымытой аппаратуре.

Чтобы избежать внесения загрязнений из воздуха или из материала аппаратуры, все стаканы по возможности должны быть закрыты, реактивы должны храниться в полиэтиленовых или кварцевых сосудах. Важно, чтобы аппаратура, в которой регулярно проводится определение небольших количеств бора, использовалась исключительно для этой цели и не применялась для анализа проб, содержащих большие количества бора, например превышающие в 5—10 раз его нормальное содержание в анализируемых пробах.

В основу описанных двух методов положена реакция бората с куркумином в ацетатно-серникоксидом растворе с образованием ярко-красного соединения розоцианина¹²⁻¹⁴. В особых условиях реакция протекает при комнатной температуре и в отсутствие титана завершается в течение 15 мин. В присутствии титана реакция замедляется. Вода уменьшает скорость образования комплекса.

В первом методе (см. стр. 23) бор предварительно отделяют от титана дистилляцией борнометилового эфира из слабокислого раствора^{15, 16}. Чтобы предотвратить гидролитическое действие воды на метиловый эфир и подавить вредное влияние фторид-ионов, добавляют специально приготовленный хлорид кальция. Дистиллят собирают в раствор щелочи, который омыляет метиловый эфир. Полученный раствор можно выпарить досуха без потерь бора. Метод предназначен главным образом для определения бора при содержании его в пробе 0,002—0,05%. Эти пределы можно расширить незначительно видоизменив методику.

Для анализа проб, содержащих более 0,1% бора (вплоть до 2%), рекомендуется прямой фотометрический метод, в котором проводится предварительная дистилляция бора. Однако указанный метод не применим при содержании бора менее 0,1%, так как титан, образующий желтый комплекс с куркумином, вызывает значительную ошибку при этих концентрациях. Если содержание титана составляет 0,5 мг, скорость образования борокуркуминового комплекса значительно уменьшается и лишь через 1 ч реакция стабилизируется в достаточной степени. В присутствии больших количеств титана скорость реакции уменьшается еще сильнее и метод становится неприменимым.

Цирконий и гафний не оказывают заметного влияния на образование розоцианинового комплекса.

Как показали контрольные опыты, присутствие до 10% олова, до 5% алюминия, железа, хрома, марганца, никеля, ванадия и молибдена не влияет на результаты анализа.

Фотометрический метод определения 0,002—0,05% бора

Аппаратура (см. примечание 1)

Кварцевый прибор для дистилляции (рис. 1). Прибор состоит из холодильника Либиха 3 длиной 25 см и двух круглодонных колб 4 и 5 емкостью 250 мл. Перед сборкой все детали прибора промывают горячей концентрированной соляной кислотой, затем водой и метиловым спиртом.

Чтобы свести к минимуму возможность внесения бора извне, перед каждой серией анализов в приборе проводят дистилляцию метилового спирта, содержащего около 0,5 мл концентрированной соляной кислоты в 200 мл спирта.

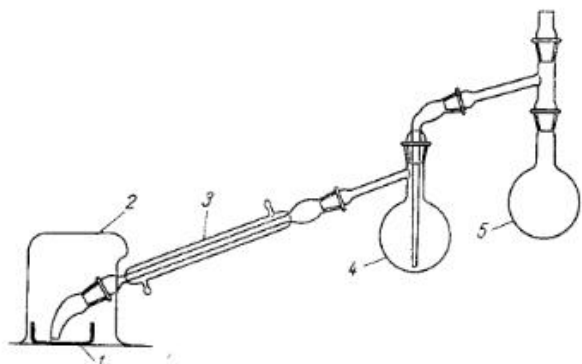


Рис. 1. Дистилляционный прибор для определения бора: 1 — платиновая чашка; 2 — стеклянный колпак; 3 — холодильник Либиха; 4, 5 — круглодонные колбы.

Водяная баня должна вмещать не менее четырех платиновых чашек диаметром около 7,5 см, емкостью 100 мл; в ней должна поддерживаться температура 100 °С.

Реактивы

Жидкие реактивы должны быть свежеприготовленными.

Метиловый спирт, температура кипения 64—65,5 °С.

Смесь фтористоводородной и соляной кислот и метилового спирта. К 85 мл метилового спирта добавляют 15 мл фтористоводородной кислоты, затем 1 мл соляной кислоты. Смесь хранят в полиэтиленовом сосуде.

Газообразный аммиак, подается через стальной вентиль из стального баллона.

Хлорид кальция. Помещают примерно 500 г карбоната кальция в большую кварцевую чашку, медленно приливают концентрированную соляную кислоту, помешивая кварцевой палочкой до получения слабокислого раствора (контролируют по лакмусовой бумаге). Упаривают раствор досуха, охлаждают, доливают 250—300 мл метилового спирта и снова упаривают досуха. Разбивают твердый спек хлорида кальция на куски и высушивают в сушильном шкафу при 150 °С в течение нескольких часов. Хранят хлорид кальция в кварцевом сосуде в сушильном шкафу при 110 ± 5 °С.

Едкий натр, 10%-ный раствор. Растворяют в полиэтиленовом стакане 10 г едкого натра в воде и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Куркумин, 0,125%-ный раствор. Растворяют 0,125 г куркумина в 75 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора уксусной кислотой до 1 л.

Стандартный раствор бора. Растворяют 0,5716 г борной кислоты в воде и доводят объем раствора водой до 1 л.

В 1 мл раствора содержится 0,1 мг бора.

Построение калибровочного графика. Добавляют 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора бора к 180 мл метилового спирта, налитого в колбы емкостью 250 мл (колба 5 прибора для дистилляции). К каждому раствору, а также в колбу для холостого опыта наливают по 10 мл смеси фтористоводородной и соляной кислот и метилового спирта, по 2 капли 0,05%-ного раствора нейтрального красного и медленно пропускают через раствор газообразный аммиак до тех пор, пока раствор не станет щелочным. Нейтрализуют раствор концентрированной соляной кислотой и добавляют избыток кислоты 0,4 мл.

Помещают в колбу 10 г раствора хлорида кальция, присоединяют колбу к дистилляционному прибору (см. рис. 1), снабженному регулируемым электронагревателями, и подают в холодильник воду. Нагревают колбу до тех пор, пока в колбе 4 не сконденсируется приблизительно 25 мл спирта.

Поддерживают такой режим нагрева обеих колб, чтобы в колбе 4 оставалось около 25 мл спирта, до тех пор, пока в платиновой чашке емкостью 100 мл, содержащей 2 мл 10%-ного раствора щелочи (см. примечание 2), не соберется около 75 мл дистиллята. Переливают дистиллят в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают до метки воду. Быстро переносят аликвотную часть 10 мл в прежнюю платиновую чашку, добавляют 2,0 мл 10%-ного раствора щелочи, упаривают раствор досуха на кипящей водяной бане (см. примечание 3) и охлаждают. Добавляют 3,0 мл 0,125%-ного раствора куркумина и осторожно подогревают для растворения остатка. К горячему раствору добавляют 3,0 мл смеси (1 : 1) ледяной уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты и энергично перемешивают. Хорошее перемешивание — наиболее важное условие для количественного протекания реакции и возможности избежать кристаллизации солей. Через 15 мин добавляют 25 мл воды, переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют его почти до метки метиловым спиртом. На 10 мин помещают колбу на водяную баню при 20 °С, доводят объем раствора до метки метиловым спиртом и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 555 мμ в кювете с толщиной слоя 1 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Перед каждой серией анализов проводят холостой и контрольный опыты, используя для последнего 1 мл стандартного раствора бора.

Помещают пробу (см. примечание 4) в колбу 5 прибора для дистилляции и подают холодную воду в холодильник 3.

В колбу 5 доливают 10 мл смеси фтористоводородной и соляной кислот и метилового спирта, осторожно нагревают для ускорения растворения пробы и охлаждают раствор. Добавляют через холодильник 180 мл метилового спирта, затем отъединяют колбу. Через раствор медленно пропускают аммиак до тех пор, пока раствор не станет щелочным, затем нейтрализуют его концентрированной соляной кислотой и добавляют избыток кислоты 0,4 мл. Далее продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание бора находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,001% при содержании бора 0,05%.

Примечания. 1. Чтобы исключить возможность загрязнения пробы бором, аппаратура для анализа должна использоваться и храниться в комнате, изолированной от общих помещений лаборатории, где применяются соединения бора. Не допускается ношение одежды свежестыранной и одежды из стеклянной ткани.

2. В процессе дистилляции закрывают платиновую чашку, чтобы исключить возможность внесения примесей из воздуха (см. рис. 1).

3. Снимают платиновую чашку и закрывают ее для того, чтобы исключить возможность внесения примесей из воздуха. Не продолжают анализ до тех пор, пока анализ растворов во всех колбах не достигнет этой стадии.

4. Для проб, содержащих 0,002—0,05% бора, навеска должна составлять 0,4 г. Для проб с большим содержанием бора навеску пропорционально уменьшают.

Как указывают исследователи, после обработки некоторых проб смесью фтористоводородной и соляной кислот и метилового спирта остается небольшой нерастворимый борсодержащий остаток. Этот метод не позволяет определить бор, содержащийся в нерастворимом остатке. При анализе подобных проб нерастворимый остаток необходимо отделить и отдельно определить в нем содержание бора.

Прямой фотометрический метод определения 0,12—2% бора

Реактивы

Куркумин, 0,125%-ный раствор (см. стр. 24).

Стандартный раствор бора. Растворяют 1,1432 г борной кислоты в 100 мл воды и разбавляют раствором водой до объема 1 л.

В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг бора.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью по 100 мл наливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора бора. Доводят объем каждого раствора водой до метки (заполняют водой также колбу для холостого опыта). Из каждой колбы переносят аликвотную часть (0,5 мл) в сухую мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 3,0 мл раствора куркумина, 5,0 мл смеси (1 : 1) ледяной уксусной и концентрированной серной кислот и тщательно перемешивают. Через 1 ч доливают 25 мл воды и разбавляют раствор почти до метки метиловым спиртом. На 10 мин помещают колбу на водяную баню, имеющую температуру 20 °С, доливают до метки метиловый спирт и измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 1 см.

По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Навеску пробы 0,1 г (см. примечание) в виде тонкой стружки или порошка помещают в круглодонную кварцевую колбу емкостью 250 мл. Добавляют 50 мл серной кислоты (1 : 4), присоединяют колбу к кварцевому холодильнику, осторожно нагревают над пламенем горелки Бунзена до полного растворения пробы и охлаждают раствор. Нагревают раствор в колбе и продолжают операцию дистилляции до тех пор, пока в платиновой чашке не соберется около 20 мл дистиллята. Охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем до метки водой. В сухую колбу емкостью 100 мл переносят аликвотную часть (0,5 мл), добавляют 3,0 мл раствора куркумина и далее продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание бора находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании бора в пробе 0,2%.

Примечание. Указанную навеску отбирают при содержании бора в пробе 0,1—1%. При содержании бора 1—2% навеска должна составлять 0,05 г.

В холостых опытах навеска титана высокой чистоты должна быть равна массе титана в пробе.

КАЛЬЦИЙ

Метод определения кальция в титане предполагает предварительное отделение титана экстракцией купфероната титана хлороформом и последующее осаждение оксалата кальция из раствора, не содержащего титан¹⁷. Осаждение проводят медленной нейтрализацией горячего слегка подкисленного раствора, содержащего оксалат аммония. Такой метод осаждения позволяет получить кристаллический осадок.

Извлеченный осадок оксалата кальция переводят в карбонат и взвешивают.

Прокаливание оксалата кальция до карбоната в отличие от прокаливания до окиси кальция значительно упрощает расчет. Кроме того, кальциевый осадок лучше взвешивать в виде карбоната в связи с меньшей гигроскопичностью этого соединения по сравнению с моногидратом оксалата кальция или с окисью кальция.

Этот метод применим для определения кальция в пробах, содержащих более 0,2% кальция. Анализировать пробы, содержащие меньшие количества кальция, приходится крайне редко.

Ход определения. Навеску пробы 1 г растворяют в 60 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревая для ускорения растворения. Раствор окисляют концентрированной азотной кислотой, приливая ее с небольшим избытком, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Разбавляют раствор приблизительно в 100 мл воды и отбирают половину во второй стакан. Из обоих растворов выделяют титан, как описано на стр. 19—20 при определении алюминия, кончая словами: «при получении бесцветного раствора доводят объем холодного раствора до 25 мл». Объединяют водные экстракты и разбавляют водой до объема приблизительно 75 мл, нагревают и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40. Промывают фильтр несколько раз теплой водой.

Добавляют к раствору несколько капель 0,1%-ного раствора метилового красного, нейтрализуют раствором аммиака, если необходимо — фильтруют, промывают фильтр раствором аммиака (1 : 19), затем последовательно вводят 25 мл насыщенного раствора оксалата аммония и небольшой избыток соляной кислоты (1 : 9) для получения прозрачного раствора.

Раствор кипятят и осторожно нейтрализуют раствором аммиака, добавляя его по каплям, прибавляют еще 10 мл раствора оксалата аммония, несколько капель раствора аммиака и дают осадку отстояться не менее 4 ч.

Фильтруют холодный раствор через фильтр из бумаги ватман № 40 и промывают осадок несколько раз 0,1%-ным раствором оксалата аммония, содержащим несколько капель аммиака в 100 мл раствора. Переносят фильтр с осадком во взвешенную платиновую чашку, высушивают, обугливают со всеми необходимыми предосторожностями, прокаливают осадок при 500 ± 20 °С не менее 30 мин, охлаждают и вновь прокаливают до получения постоянной массы.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании кальция 0,5%.

УГЛЕРОД

Для определения углерода в титане и его сплавах углерод окисляют до двуокиси углерода, нагревая пробы при температуре приблизительно 1200 °С в атмосфере кислорода. В этом методе аппаратура аналогична используемой для определения углерода в стали, но анализ титансодержащих продуктов требует специальных мер предосторожности при окислении пробы в связи с высокой экзотермичностью реакции.

Титан энергично реагирует с кислородом при 1200 °С, образуя слой тугоплавкой окиси титана, через который с трудом проникает кислород, что вызывает неполное окисление углерода. Для замедления этой реакции кислород разбавляют аргоном. Контролируемая реакция окисления протекает также при добавлении различных флюсов¹⁸⁻²⁰, в частности свинцового флюса.

Пробу необходимо тонко измельчить, равномерно, тонким слоем распределить на дне лодочки для сжигания и покрыть слоем флюса. Кислород и аргон перед подачей в печь для сжигания пропускают сначала над платинированным асбестом при 450 °С для окисления присутствующих углеводородов, затем через карбосорб и ангидрон для извлечения двуокиси углерода и воды. Газы, выходящие из печи для сжигания, проходят через ангидрон для удаления воды, затем через двуокись марганца для извлечения сернистого ангидрида. При анализе титановой губки или гранул, содержащих хлориды магния и натрия, для извлечения хлора необходима еще одна ловушка с асбестом, покрытым безводным сульфатом меди.

Заканчивается измерение весовым²⁰, кондуктометрическим²¹ или вакуумным²² методом в зависимости от требуемой скорости и точности.

Весовой метод, в котором выделившаяся двуокись углерода абсорбируется карбосорбом, применяется для грубых определений, когда навеска пробы не ограничена и содержание углерода более 0,05%.

В основу кондуктометрического метода положено изменение электропроводности щелочного раствора при взаимодействии с двуокисью углерода по реакции



Падение электропроводности находится в простой зависимости от количества поглощенной двуокиси углерода. Этот метод, отличающийся высокой точностью, применяется для анализа сравнительно малых навесок и рекомендуется как контрольный для анализа проб, содержащих до 0,01% углерода.

В вакуумном методе выделяющаяся двуокись углерода конденсируется в ловушке, охлаждаемой жидким кислородом. После удаления избытка кислорода с помощью ротационного вакуумного насоса двуокись углерода испаряется в калиброванную емкость, равную приблизительно 10 мл, а повышение давления измеряется ртутным манометром. Метод удобен для систематических определений углерода при содержании в пробах от 0,01 до 0,2%.

Весовой метод

Аппаратура

Прибор для определения углерода (рис. 2, а, б). Все соединения должны быть по возможности выполнены с помощью полихлорвиниловых трубок. После трубки для сжигания пространство между элементами прибора должно быть минимальным.

Газы (кислород и аргон) подаются из баллона под давлением 0,34 — 0,68 атм через регулирующий вентиль (пределы регулирования 0—2,04 атм) и ртутный затвор (залитый сверху водой).

Печь 5 для предварительного подогрева газа имеет рабочую температуру 450 °С. В печь помещена кварцевая трубка, заполненная платинированным асбестом.

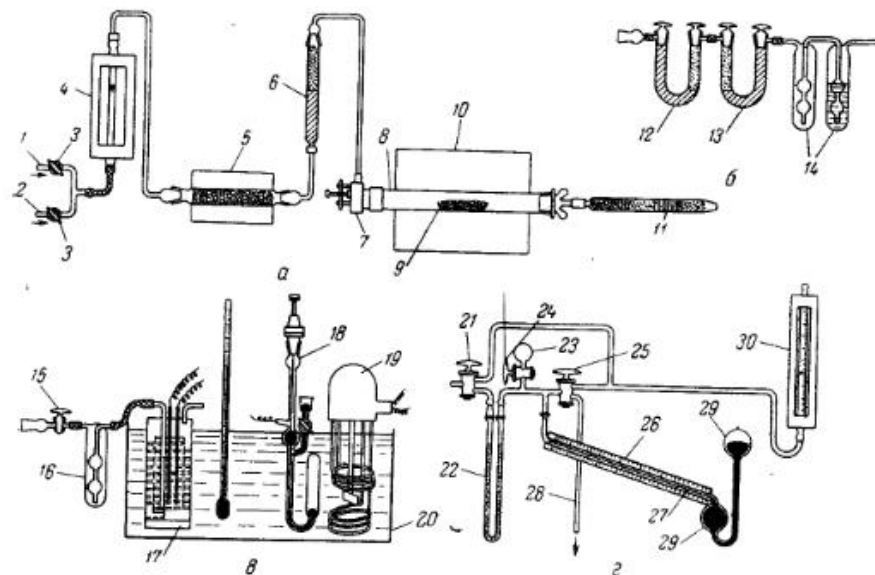


Рис. 2. Установка для определения углерода:

а — система обжига; б — поглотители для весового анализа; в — аппаратура для кондуктометрического анализа; г — аппаратура для вакуумного анализа; 1 — трубка для подачи кислорода; 2 — трубка для подачи аргона; 3 — краны; 4 — ротаметр (20—200 мл/мин); 5 — печь для предварительного подогрева газа; 6 — трубка с карбосорбом и ангидроном; 7 — затвор; 8 — трубка для сжигания; 9 — лодочка для сжигания; 10 — электрическая печь; 11 — очистительная трубка с порошком двуокиси марганца, ангидроном и безводным сульфатом меди; 12 — поглотитель с карбосорбом и ангидроном; 13 — поглотитель с ангидроном и карбосорбом; 14 — склянка Ариольда; 15 — стеклянный запорный кран; 16 — пустая склянка Ариольда; 17 — кондуктометрическая ячейка; 18 — ртутно-толуоловый регулятор; 19 — нагреватель; 20 — водяная баня; 21, 24, 25 — высоковакуумные краны; 22 — вымораживающая ловушка; 23 — колба емкостью 15 мл; 26 — зеркальная шкала (30 см); 27 — манометрическая трубка; 28 — трубка к двухступенчатому ротационному масляному насосу (Эдвардса 2SC20); 29 — колбы емкостью по 50 мл; 30 — ротаметр (30—300 мл/мин).

Затвор 7 соединен с небольшой запирающей пробкой, назначение которой — препятствовать попаданию в систему воздуха при внесении пробы.

Трубка для сжигания 8 изготовлена из тугоплавкого материала, внешний диаметр ее 31,8 мм, длина 762 мм.

Лодочка для сжигания изготовлена из керамического материала; размеры лодочки 102×20×12,7 мм (для кондуктометрического и вакуумного методов размеры лодочки 102×15,8×9,6 мм).

Электрическая печь 10 имеет рабочую температуру 1200 °С.

Поглотительная трубка 11 заполнена порошком двуокиси марганца (зернами 20—40 меш), ангидроном, безводным сульфатом меди (на асбесте) и еще одним слоем ангидрона.

Ход определения. Разогревают печь 10 до температуры 1200 ± 10 °С и устанавливают расход кислорода приблизительно 80 мл/мин. Через 20 мин отсоединяют и взвешивают поглотитель 12 (см. приме-

чание 1), снова присоединяют поглотитель к системе и через 20 мин повторяют взвешивание; продолжают эту операцию до установления постоянной массы поглотителя (с точностью $\pm 0,2$ мг).

Пробу в виде тонкой стружки промывают трихлорэтиленом (декантацией) и удаляют избыток трихлорэтилена сушкой при 100°C в течение 15 мин. Отбирают навеску пробы 3—4 г (точно!), помещают ее в лодочку для сжигания 9 и добавляют 3 г свинцовой стружки (см. примечание 2). Помещают лодочку с навеской в переднюю часть трубки и закрывают печь. Вводят аргон в систему со скоростью 80 мл/мин и одновременно отключают подачу кислорода. Через 5 мин продвигают лодочку в середину горячей зоны. Отключают подачу аргона и подают кислород со скоростью 80 мл/мин.

По мере окисления пробы увеличивают расход кислорода для поддержания постоянного потока газа через склянки Арнольда 14 (около 3 пузырьков в 1 сек).

После окончания окисления (через 5 мин) продувают систему кислородом 15 мин со скоростью 80 мл/мин и снова взвешивают поглотительную трубку.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании углерода в пробе 0,1%.

Примечания. 1. Целесообразно тарировать поглотитель 12 тиглем, наполненным свинцовой дробью. В результате поглощения CO_2 поглотительная трубка становится на несколько миллиграмм тяжелее тигля-тары.

2. Лодочки для сжигания должны быть свежeproкаленными при температуре не ниже 1000°C . Результаты взвешиваний прокаленной лодочки, содержащей 3 г свинца, не должны отличаться друг от друга больше чем на 0,2 мг.

Периодические анализы стандартного титана или стандартной стали служат для проверки степени освоения метода. Привес при холостых анализах можно уменьшить, если перед отбором стружки свинца слиток расплавить и затем охладить до комнатной температуры.

Кондуктометрический метод

Аппаратура

Схема установки показана на рис. 2, а, в.

Кондуктометрическая ячейка 17 присоединена к измерительному мосту через гальванометр и 1111-омный четырехдекадный магазин сопротивлений. Подробно эти приборы фирмы «Electronic Instruments Ltd.» описаны в литературе²¹.

Термостат состоит из нагревателя 19 с мешалкой; ртутно-толуолового регулятора температуры 18 и водяной бани 20 диаметром около 37 и глубиной 25,4 см. Если температура в помещении лаборатории превышает 25°C , через холодильник, погруженный в ванну, пропускают холодную воду.

Реактивы

Раствор лиссаполя N (1 : 50).

Ход определения. Заполнение ячейки (см. примечание 1).

Сливают из ячейки использованный раствор (см. примечание 2), ставят на чашку весов и помещают в нее 50 г 0,1%-ного раствора едкого натра. На другую чашку весов ставят пустой сосуд

равной массы и гирию 50 г (см. примечание 3). Добавляют в ячейку несколько капель раствора лиссаполя N (см. примечание 4). Помещают ячейку в термостат, заполненный водой с температурой $25 \pm \pm 0,02^\circ\text{C}$, соединяют ячейку с трубкой для сжигания и подключают электроды ячейки к одной из пар клемм моста.

Окисление пробы. Разогревают печь 10 до рабочей температуры $1150 \pm 10^\circ\text{C}$ и устанавливают расход кислорода 50 мл/мин. Промывают и высушивают пробу, как указано на стр. 30, затем помещают навеску пробы 1 г в лодочку для сжигания 9 (см. примечание 5). Добавляют 2 г свинцовой стружки (см. примечание 2 на стр. 30), помещают лодочку в переднюю часть трубки и закрывают ее. Увеличивают расход кислорода до 150 мл/мин, пропускают его 5 мин, уменьшают расход до 50 мл/мин и измеряют электропроводность раствора с интервалами 3 мин до тех пор, пока показания прибора не станут постоянными. Подают аргон со скоростью 50 мл/мин, одновременно отключив кислород.

Через 5 мин вынимают запирающую пробку, передвигают лодочку в середину горячей зоны и ставят пробку на место.

На короткое время увеличивают расход аргона для того, чтобы газ проходил через ячейку (см. примечание 6). Когда пузырьки газа вновь будут барботировать через ячейку равномерно, отключают подачу аргона и пропускают в систему кислород со скоростью 50 мл/мин. В процессе окисления пробы увеличивают расход кислорода. Если окисление слишком энергично, перекрывают запорный кран 15, чтобы раствор не был выброшен из ячейки. После окончания окисления (обычно по истечении 5 мин) устанавливают расход кислорода 50 мл/мин. Через 15 мин измеряют электропроводность раствора и повторяют замеры через каждые 3 мин до тех пор, пока показания прибора не станут постоянными.

Содержание углерода (x) в % вычисляют по формуле

$$x = \frac{\Delta r K}{g \cdot 10^4}$$

где Δr — изменение проводимости, мксим; K — фактор пересчета; g — масса пробы, г.

Фактор пересчета вычисляют по формуле

$$K = \frac{ag \cdot 10^4}{\Delta r}$$

где a — содержание углерода, %; g — навеска, г; Δr — изменение проводимости, мксим.

Фактор пересчета определяют повторными анализами металлургического образца с известным содержанием углерода, например сталей стандартного состава с использованием различных диапазонов моста (11000—8000 мксим). Строят график зависимости фактора пересчета от средней проводимости, т. е. среднего из двух значений измеренной величины проводимости до и после окисления.

Калибровка прибора. Подключают магазин сопротивлений на 1111 ом к соответствующим клеммам моста, а электроды ячейки — к одной из пар клемм, помеченных индексами C1—C4. Ставят пере-

ключатель диапазонов на нижний диапазон, а декадные переключатели — на нуль, поворачивают ручку в положение «Установка интервала» и набирают сопротивление 1000 ом. Устанавливают регулировочным реостатом стрелку гальванометра на нуль. Если необходимо, уменьшают чувствительность и реостатом выводят показание гальванометра на нуль (см. примечание 7).

Показание магазина сопротивлений дается непосредственно в микроомах в пределах до 11 110 мком. Если калибровка моста уже проведена, повторно калибровать, как правило, приходится лишь в случае изменения диапазона измерения моста.

Измерение проводимости ячейки. Поворотом переключателя в соответствующее положение (клеммы С1—С4) добиваются приблизительно нулевого отсчета первого и второго диапазонов магазина сопротивлений. Снизив чувствительность, уменьшают показание гальванометра до минимально возможного значения регулированием емкости декадных переключателей. Установив пониженную чувствительность, продолжают регулировку с помощью лимбов на магазине сопротивлений, по-прежнему чередуя регулировку емкости (см. примечание 8) и сопротивления до получения четко различимой линии на шкале гальванометра.

Сопротивление ячейки читают по лимбам.

Воспроизводимость метода 0,001% при содержании углерода в пробе 0,02%.

Примечания. 1. Чтобы электроды не просыхали, в перерыве между измерениями раствор из ячейки не выливают.

2. Электродная сборка должна извлекаться из ячейки только при крайней необходимости. Если электроды часто вынимают, с поверхности их может сойти платиновая чернь.

3. Если изменения массы ячейки значительно различаются в последовательных опытах (например, более чем на $\pm 0,005$ г), 50-граммовую тару можно уравнивать, меняя объем раствора и сохраняя тем самым постоянным изменение массы. Противовесы ячейки приходится регулировать и тогда, когда возникают какие-либо изменения, влияющие на массу ячейки.

4. Реактив поставляется фирмой «Imperial Chemical Industries Ltd.».

Требуемый объем раствора лиссаполя N лучше находить опытным путем. Обычно он колеблется в пределах 1—5 капель. При недостатке раствора пузырьки слишком рано сливаются, поднимаясь по змеевику. В результате поток газа становится неравномерным, что приводит к ошибке. При избытке реагента в верхней части ячейки собирается пена. Это может вызвать потерю раствора через газоотводную трубку.

5. Лодочка для сжигания должна быть свежепрокаленной при температуре не ниже 1000 °С, лучше в атмосфере кислорода.

6. При резком увеличении расхода газа пузырьки могут проскакивать через электродную ячейку вместо того, чтобы подниматься по змеевику. В этом случае подачу газа необходимо прекратить до выхода пузырьков из электродной камеры. Если пузырьки газа остались в камере и контактируют с одним из электродов, невозможно получить установившееся значение проводимости.

7. Нулевой отсчет гальванометра обнаруживается по тому, как световое пятно на шкале превращается в круг с резко очерченной линией в центре. Положение линии на шкале не имеет значения.

8. Величина емкости не оказывает влияния на сопротивление моста. Она влияет лишь на точность нулевого отсчета.

Аппаратура

Схема установки для анализа показана на рис. 2, а, г. В ротаметре 4 (см. рис. 2, а) отпадает необходимость.

Высоковакуумные запорные краны 21 и 25 имеют два наклонных канала с диаметром 4 мм, кран 24 — прямой с диаметром 4 мм.

Вымораживающая U-образная ловушка 22 диаметром 5 мм заполнена битым кварцем с размером частиц 8—12 меш, длина шкалы ловушки около 23 см.

Манометрическая капиллярная трубка 27 диаметром 1,5 мм и длиной 35 см имеет угол наклона приблизительно 25°.

Для ловушек рекомендуется высоковакуумная силиконовая смазка «Эдвардс», а для соединения U-образной трубки с манометром — смазка апиезон W.

Калибровка аппаратуры. Для анализа проб, содержащих менее 0,15% углерода, анализируют простую углеродистую сталь, содержащую около 0,1% углерода (например, стали № 237 по Британскому химическому стандарту с 0,083% углерода). Берут навески 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 и 1,5 г. Измеряют давление при закрытом кране 24, записывают температуру воды, в которую будет погружена вымораживающая ловушка, и строят калибровочный график в координатах давление (отсчет по шкале) — концентрация углерода (мг).

Для проб, содержащих более 0,15% углерода, строят новый график. Анализируют пробы углеродистой стали, содержащей около 0,2% углерода (например, стали № 232 по Британскому химическому стандарту с 0,198% углерода). Берут навески 0,5; 0,75; 1,0; 1,25 и 1,5 г. Измеряют давление с открытым краном 24, записывают температуру воды и строят калибровочный график, как описано выше.

Ход определения. Разогревают печь 10 до рабочей температуры 1200 ± 10 °С, переключением кранов 21 и 25 соединяют систему с ловушкой 22 и ротаметром 30 и устанавливают расход кислорода 300 мл/мин. Через 10 мин помещают ловушку 22 в небольшую колбу с жидким кислородом и продолжают пропускать кислород с той же скоростью еще 10 мин, затем устанавливают кран 21 так, чтобы кислород проходил по байпасной линии, минуя U-образную трубку. Открывают кран 24, осторожно переключают кран 25 на ротационный насос и постепенно вакуумируют систему. Когда уровень ртути в манометрической трубке 27 поднимается до нулевой отметки, закрывают краны 24 и 25 и заменяют колбу с жидким кислородом колбой с водой, имеющей комнатную температуру (см. примечание 1). Через 3 мин записывают температуру воды и показание манометра (см. примечание 2), которое должно быть эквивалентно не более 0,0005% углерода в пересчете на навеску, равную 1 г. Соединяют кран 25 с ротационным насосом, через 30 сек закрывают его и медленно поворачивают кран 21, соединяя его с ловушкой 22. После того как в U-образной трубке установится атмосферное давление, переключают кран 25, соединяя его с ротаметром 30.

Промывают пробу (в виде тонкой стружки) трихлорэтиленом методом декантации, удаляют избыток трихлорэтилена сушкой при температуре 100 °С в течение 15 мин. Переносят навеску пробы (1 г) в предварительно прокаленную лодочку для сжигания (см. примечание 3) и добавляют 2 г свинцовой стружки.

Помещают лодочку внутрь трубки и подают в систему аргон со скоростью 300 мл/мин, одновременно отключив кислород. Через

2 мин помещают U-образную трубку в колбу, охлаждаемую жидким кислородом, и продвигают лодочку в середину горячей зоны. Отключают аргон и подают кислород со скоростью 300 мл/мин в течение 10 мин. Для поддержания этой скорости газа в процессе окисления расход кислорода постепенно увеличивают.

Далее продолжают анализ, как описано в этом же разделе, начиная со слов: «устанавливают кран 21 так, чтобы кислород проходил по байпасной линии, минуя U-образную трубку».

По калибровочному графику находят содержание углерода в пробе.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании углерода 0,05%.

Примечания. 1. На этой стадии лодочку с содержимым можно продвинуть в холодную зону трубки для сжигания, а систему заполнять аргоном в течение 3 мин. За это время вымораживающая ловушка прогревается до комнатной температуры.

2. При анализе проб, содержащих более 0,15% углерода (т. е. когда показания манометра превышают 300 мм рт. ст.), открывают кран 24 и измеряют давление, заменяя малую колбу колбой большей емкости.

3. Лодочка для сжигания должна быть свежепрокаленной при температуре не ниже 1000 °С, лучше в кислороде. В холостых опытах, выполненных одновременно с анализом каждой серии проб с использованием прокаленной лодочки, содержащей свинцовый флюс, углерода не должно быть больше 0,005% в пересчете на навеску пробы 1 г.

ХЛОР

Хлор, присутствующий в виде хлорида, — обычная примесь в титановой бронзе и гранулах титана, полученных восстановлением тетраоксида титана магнием или натрием. Содержание хлора в указанных продуктах колеблется в пределах 0,05—0,15%. Но при переплавке этих продуктов в слиток хлор улетучивается, и содержание его значительно уменьшается, обычно до 0,005% и ниже.

В данном разделе описываются амперометрический и весовой методы определения хлора в титане. Амперометрический метод²⁵⁻³⁵ применяют для определения 0,001—0,2% хлора.

Сущность метода заключается в том, что на два одинаковых хлор-серебряных электрода, погруженных в анализируемый раствор, подается небольшой потенциал, и хлорид-ионы титруются стандартным раствором нитрата серебра. Как ионы серебра, так и хлорид-ионы принимают участие в обратимых электродных процессах, и сила тока уменьшается по мере приближения к точке эквивалентности, где достигает минимального значения, но после добавления небольшого избытка реагента немедленно начинает увеличиваться.

Для анализа проб, содержащих более 0,2% хлора, рекомендуются весовой метод, основанный на осаждении хлорида серебра.

Аппаратура Амперометрический метод

Электрическая схема прибора для определения хлора представлена на рис. 3.

Подготовка электродной пары серебро — хлорид серебра.

Изготовление электрода. К куску медной проволоки припаивают платиновую проволоку длиной 2,5 см, диаметром 1 мм. Затем продевают спаянную проволоку через полиэтиленовую трубку диаметром 1,5 мм, а через две полиэтиленовые трубки диаметром по 1 мм — два куска серебряной проволоки диаметром 0,5 мм длиной по 16 см. Прodeвают три провода через длинную полиэтиленовую трубку диаметром 5 мм так, чтобы с одного конца выступали на длину около 1,3 см две серебряные проволоки и платиновая. С другого конца оставляют по 2,5 см каждой проволоки для монтажа с остальными узлами схемы (см.

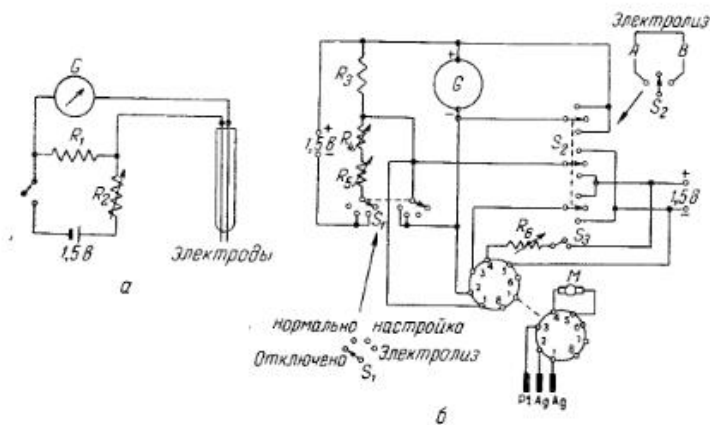


Рис. 3. Электрическая схема прибора для определения хлора:

а — схема потенциометра; б — общая схема; R_1 , R_5 — сопротивления по 200 ом; R_2 — переменное сопротивление, 30 000 ом; R_4 — переменное сопротивление, 25 000 ом (контроль калибровки — грубая настройка); R_3 — переменное сопротивление, 5000 ом (контроль калибровки — тонкая настройка); R_6 — переменное сопротивление, 50 ом (регулирование скорости вращения мешалки); S_1 — основной переключатель; S_2 — переключатель для проведения процесса электролиза; S_3 — включение мешалки; G — гальванометр (фирмы Рук, Scalamp, типа 7893/S); M — включение двигателя небольшой мешалки.

рис. 3). С того конца, где выступают серебряные и платиновая проволоки, нагревают полиэтилен струей горячего азота. Плавься, полиэтилен герметизирует сборку. После того как полиэтилен охладится и затвердеет, проверяют, хорошо ли изолированы все три проволоки друг от друга. Обрезают две серебряные проволоки на одну и ту же длину (приблизительно 1 см) с заваренного конца и перочинным ножом тщательно зачищают поверхность. Подсоединяют электродную пару к схеме, припаяв две серебряные и медную (от платинового электрода) проволоки к проводам, идущим от батареи питания.

Нанесение слоя хлорида серебра. Очищают серебряные электроды, ополоснув их в растворе аммиака, и тщательно промывают водой. Помещают электроды в 2%-ный раствор хлорида калия, переставляют основной переключатель S_1 в положение «электролиз» (см. рис. 3). Поставив переключатель S_2 в положение В, проводят электролиз в течение 10 сек, затем на 5 сек переставляют его в положение А. Эту операцию повторяют 5 раз и электролитически наносят на электроды покрытие, поставив переключатель S_2 в положение В на 5 мин. Ставят переключатель S_2 в положение «нормально», а основной переключатель S_1 в положение «отключено», извлекают электроды из раствора и промывают водой. Оба серебряных электрода должны иметь ровное темно-коричневое покрытие; после использования, в перерыве между определениями они должны храниться под водой.

При ежедневной работе одна пара электродов должна служить несколько недель. Чтобы нанести на электродную пару новое покрытие, осторожно удаляют ножом прежний слой, затем промывают электроды раствором аммиака и продолжают, как описано выше.

Хлорид натрия, 0,01 н. раствор. Растворяют 5,845 г хлорида натрия, высушенного при 105 °С, в 250 мл воды и доводят объем раствора до 1 л. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л.

Нитрат серебра, 0,01 н. раствор. Растворяют 1,699 г нитрата серебра в 250 мл воды и разбавляют водой до объема 1 л. Ежедневно определяют титр этого раствора по 0,01 н. раствору хлорида натрия методом, описанным ниже.

Ход определения. *Определение более 0,005% хлора.*

Навеску пробы 1 г помещают в низкий стакан емкостью 150 мл и растворяют в смеси 60 мл серной кислоты (1 : 4) и 1 мл бромфтористоводородной кислоты. Для ускорения растворения осторожно нагревают раствор, добавляя воду для поддержания постоянного объема, окисляют небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, нагревают почти до кипения, охлаждают и, если необходимо, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40 в такой же стакан. Помещают в стакан электродную пару и включают мешалку.

Ставят основной переключатель в положение «нормально» и проводят грубую и тонкую настройку (R_4 и R_5), так что при установке гальванометра на деление 0,1 получают отсчет по шкале около 12. Помещают кончик микробюретки ниже поверхности раствора и как можно быстрее титруют 0,1 н. раствором нитрата серебра. Вблизи конечной точки отмечают показания гальванометра после добавления каждого 0,1 мл титрующего раствора. В конечной точке показания гальванометра становятся обратными по знаку. Записывают объем раствора, израсходованного на титрование, и рассчитывают содержание хлора в пробе.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании хлора в пробе 0,1%.

Определение менее 0,005% хлора. Удаляют хлор, находящийся на поверхности стружки или крупки в виде хлорид-иона, кипячением ее в воде в течение нескольких минут. Охлаждают стружку, промывают ацетоном и высушивают.

Навеску пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 50 мл и подсоединяют к колбе воздушный холодильник. Добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 4), 1 мл бромфтористоводородной кислоты и осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы. Окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, нагревают до кипения, охлаждают, переливают в стакан емкостью 30 мл и ополаскивают стакан 2 мл воды. Поместив в стакан электродную пару, продолжают определение, как описано выше, но используют микробюретку, а показания гальванометра отмечают после добавления каждого 0,01 мл раствора нитрата серебра.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании хлора в пробе 0,002%.

Ход определения. Навеску пробы 1 г помещают в круглодонную колбу емкостью 500 мл, добавляют 375 мл серной кислоты (1 : 4), 5 мл бромфтористоводородной кислоты и растворяют пробу в колбе с обратным холодильником. Сначала нагревают раствор очень осторожно, чтобы избежать слишком бурной реакции, и по мере растворения пробы интенсивность нагревания увеличивают и кипятят раствор для завершения процесса растворения. Слегка охлаждают раствор, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения и охлаждают. Если необходимо, раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40 в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают в стакан аликвотную часть 250 мл, добавляют 25 мл 2,5%-ного раствора нитрата серебра, перемешивают и оставляют на 24 ч в темноте.

Фильтруют раствор через стеклянный фильтр № 4, промывают осадок три раза азотной кислотой (1 : 99), затем трижды промывают водой и один раз спиртом. Сушат фильтр с осадком 30 мин при 110 °С, охлаждают и взвешивают.

Растворяют осадок в тигле в небольшом избытке раствора аммиака, трижды промывают теплой водой, один раз спиртом, высушивают, как описано выше, и взвешивают.

Разность результатов первого и второго взвешиваний равна содержанию хлорида серебра.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании хлора в пробе 0,3%.

ХРОМ

Для определения хрома в титане при содержании его более 0,2% рекомендуется объемный метод, описанный в разделе «Ванадий и хром» (см. стр. 107).

Для анализа проб, содержащих 0,02—0,2% хрома, используют фотометрический метод, основанный на реакции бихромата с *симм*-дифенилкарбазидом²⁶. После растворения пробы в серной кислоте хром сначала окисляют до шестивалентного состояния персульфатом аммония в присутствии нитрата серебра в качестве катализатора реакции. Для растворения используют разбавленную серную кислоту (1 : 4), чтобы предотвратить гидролиз солей титана при кипячении раствора. Для разрушения избытка персульфата раствор кипятят.

Согласно Боузу²⁷, *симм*-дифенилкарбазид окисляется хроматом до дифенилкарбазона, который образует с хромом красно-фиолетовый комплекс. Максимум поглощения для комплекса наблюдается при длине волны 540 нм.

Реакцию проводят в 0,2 н. растворе серной кислоты, и полное окрашивание наступает за несколько секунд. При концентрации серной кислоты менее 0,05 н. окраска развивается несколько медленнее, выше 0,2 н. — окраска менее устойчива²⁸.

В этих же условиях красно-фиолетовое соединение дает и молибден, но эта реакция не очень чувствительна. Если в пробе присутствует столько молибдена, что он мешает определению, его связывают в комплекс щавелевой кислотой.

Железо и ванадий образуют с *симм*-дифенилкарбазидом соединения, окрашенные в желтый цвет, но до 0,2% влияние железа ничтожно. Окраска соединения ванадия быстро исчезает; при содержании ванадия и хрома в соотношении 10 : 1 влияние ванадия незначительно, если определение проводят через 10 мин после появления окраски.

Люк²⁹ нашел, что оптическая плотность комплексного соединения хрома уменьшается в присутствии меди. При содержании меди в пределах 0,5—2% (в пересчете на 0,25 г пробы) результаты обычно занижаются на 5%. Если требуется большая точность, строятся калибровочный график по растворам, содержащим соответствующие количества меди.

Используя свежеприготовленные растворы из одной и той же партии *симм*-дифенилкарбазида, можно построить идентичные калибровочные графики даже в тех случаях, когда между сериями экспериментов прошло несколько месяцев. Это указывает на то, что твердый реагент сравнительно стабилен. Однако растворы, приготовленные из разных партий твердого реагента, могут давать калибровочные графики, сильно отличающиеся один от другого.

По-видимому, это связано с различным содержанием активной составляющей в разных партиях твердого реагента.

Фотометрический метод

Реактивы

Симм-дифенилкарбазид. Растворяют 0,125 г реактива в 50 мл этилового спирта (1 : 1). Для анализа используют только свежеприготовленный раствор.

Стандартный раствор хрома. Растворяют 0,5657 г бихромата калия, высушенного при 140—150 °С, в воде и разбавляют раствор водой до объема 1 л. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют его водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,02 мг хрома.

Построение калибровочного графика (см. примечание). В 6 конических колб емкостью 250 мл наливают по 40 мл серной кислоты (1 : 4), добавляют 5; 10; 15; 20 и 25 мл стандартного раствора хрома; шестую колбу используют для холостого опыта. Нагревают растворы почти до кипения, окисляют несколькими каплями 20%-ного раствора перекиси водорода, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают водой до объема 70 мл. Добавляют 1 мл 4%-ного раствора нитрата серебра, нагревают растворы до кипения, снимают с горячей плиты, осторожно перемешивают и вводят 25 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора персульфата аммония. Кипятят растворы 5 мин, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерные колбы емкостью по 250 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотные части (10 мл) в мерные колбы емкостью 50 мл с 30 мл воды и 2 мл раствора *симм*-дифенилкарбазида и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют оптические плотности растворов при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Навеску пробы 0,25 г растворяют в серной кислоте (1 : 4), осторожно нагревая раствор для ускорения раство-

рения. Окисляют раствор, добавляя несколько капель 20%-ного раствора перекиси водорода, и далее продолжают, как при построении калибровочного графика.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании хрома в пробе 0,1%.

Примечание. Для каждой новой партии реактива строят калибровочный график.

КОБАЛЬТ

Кобальт определяют фотометрическим методом, который основан на реакции образования комплексного соединения кобальта с нитрозо-R-солью³⁰ при pH 6. Для поддержания pH 6 рекомендуется либо ацетатный буферный раствор³¹, либо раствор, содержащий цитрат-, фосфат- и борат-ионы³². Но в связи с тем, что ортофосфаты титана мало растворимы в воде, лучше использовать ацетатный буферный раствор. Гидролиз солей титана предотвращается добавкой фторида аммония в качестве комплексообразующего агента, а чтобы избежать осаждения малорастворимого фтортитаната натрия, вместо ацетата натрия в качестве буферного раствора применяют раствор ацетата аммония.

Комплекс кобальта с нитрозо-R-солью образуется только в нейтральных или слабокислых растворах, но образовавшийся комплекс не разрушается в сильной минеральной кислоте, в то время как комплексы других тяжелых металлов с этим реагентом нестойки и могут разлагаться азотной кислотой. Максимум поглощения комплекса наблюдается при длине волны 420 нм. При этой же длине волны сильно поглощает свет сам реагент. Чтобы подавить мешающее влияние избытка нитрозо-R-соли, ее броммируют.

Присутствие иона Fe²⁺ полностью предотвращает образование комплекса кобальта с нитрозо-R-солью. Поэтому надо принимать определенные меры для того, чтобы гарантировать полное окисление железа. Это достигается нагреванием раствора, полученного после растворения пробы с азотной кислотой. В этом случае присутствие даже 5% железа не мешает анализу.

Олово образует с реагентом соединение, окрашенное в желтый цвет. Этот комплекс сильно поглощает свет при 420 нм. Мешающее влияние олова при содержании его до 20% устраняют подбором смеси кислот для растворения пробы и последующей отгонкой олова в виде летучего бромида.

Медь при содержании в пробе до 0,025% занижает результаты анализа, так как в процессе растворения титана выпадает в осадок. Мешающее влияние меди можно уменьшить, если до окисления азотной кислотой раствор отфильтровать.

Никель и ванадий вызывают повышенный расход реагента; мешают анализу также хром и молибден. Небольшие изменения, вносимые в методику анализа, позволяют подавить влияние этих примесей.

Марганец и алюминий при содержании в пробах до 20 и 10% не мешают анализу.

Фотометрический метод определения кобальта предназначен главным образом для анализа проб, содержащих $2 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-3}$ % кобальта, но верхний предел применимости метода можно увеличить, используя меньшие навески или меньшие кюветы.

Кобальт при содержании его в титане $1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-4}$ % определяют фотометрическим методом, описанным на стр. 42, аналогичным методом для анализа сталей³³. В основу его положена реакция образования комплекса кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом в слабнокислом растворе (рН 5). Комплекс экстрагируют бензолом и определяют содержание кобальта измерением оптической плотности окрашенного экстракта. Для предотвращения гидролиза солей титана при рН 5 в раствор вводят фторид-ион в качестве комплексообразующего агента.

Железо, медь, олово, никель и хром также образуют комплексы с этим реагентом³⁴, но эти соединения разлагаются при энергичном встряхивании органического экстракта после добавления 10 н. соляной кислоты. Таким образом удается подавить влияние железа (до 0,2%), меди, олова, никеля и хрома (при содержании каждого из этих элементов до 0,05%). Максимум светопоглощения комплексом кобальта с 2-нитрозо-1-нафтолом наблюдается при 360 нм, но при этой длине волны реагент также сильно поглощает свет. Изменяя оптическую плотность при 530 нм, можно снизить до минимума поглощение света реагентом, а содержание свободного реагента в органическом экстракте можно снизить промывкой его разбавленным раствором гидроксида натрия.

Фотометрический метод с использованием нитрозо-R-соли

Реактивы

Стандартный раствор кобальта. Растворяют 0,5 г высокочистого кобальта в 25 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавляют раствором водой до 1 л. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг кобальта.

Построение калибровочного графика. В 4 стакана наливают 0,25; 0,5; 1,0 и 1,5 мл стандартного раствора кобальта. В каждый стакан (а также в холостой раствор) добавляют 10 мл серной кислоты (1 : 49), несколько капель концентрированной азотной кислоты и 10 мл 10%-ного раствора фторида аммония, кипятят раствор и дают ему медленно остыть. Вводят 0,5 мл 0,2%-ного раствора нитрозо-R-соли и 7,5 мл 50%-ного буферного раствора ацетата аммония. Дают раствору отстояться в течение 5 мин, добавляют 6 мл концентрированной азотной кислоты, а через 5 мин — 0,5 мл насыщенной бромной воды. Снова дают раствору отстояться 5 мин и кипятят его 5 мин для удаления избытка брома, затем охлаждают.

Раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40 в мерную колбу емкостью 50 мл. Доводят объем фильтрата до метки и измеряют оптическую плотность при длине волны 420 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Ход определения. Определение кобальта в пробах, содержащих менее 0,1% олова.

Растворяют 0,25 г пробы (см. примечание 1) в смеси 10 мл серной и 1 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор до 70 °С для ускорения растворения пробы. Добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты и дают раствору постоять в течение 5 мин для полного окисления железа (см. примечание 2). Вводят 10 мл 10%-ного раствора фторида аммония, кипятят раствор и далее продолжают, как при построении калибровочного графика (см. примечания 3 и 4).

Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Определение кобальта в пробах, содержащих более 0,1% олова. Растворяют навеску пробы 0,25 г в смеси 10 мл концентрированной соляной, 10 мл бромистоводородной (пл. 1,46—1,49 г/см³) и 0,25 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения пробы. Добавляют 1 мл насыщенной бромной воды, упаривают раствор досуха, прокалывают остаток 15 мин при 300 °С и охлаждают. Приливают 10 мл бромистоводородной кислоты и 1 мл бромной воды, снова упаривают раствор досуха, прокалывают остаток 15 мин при 300 °С и охлаждают. В том же стакане сплавляют остаток с 2—3 г гидросульфата натрия, охлаждают плав и растворяют в 10 мл 10%-ного раствора фторида аммония. Образующийся на этой стадии осадок фторида натрия не мешает определениям. Раствор кипятят и далее продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость обоих методов 0,0001% при содержании кобальта в пробе 0,002%.

Примечания. 1. Мешающее влияние меди при содержании ее более 0,025% ничтожно, если перед добавкой азотной кислоты осадок меди отфильтровывают.

Хром при содержании более 0,25% мешает анализу. Если хрома не более 5%, эту трудность можно преодолеть, используя компенсирующий раствор хрома, приготовленный из отдельной пробы, как описано в методике, но без добавки раствора нитрозо-R-соли.

Ванадий мешает анализу, если содержание его более 0,25%. Влияние этой примеси (при содержании ванадия до 5%) можно устранить, добавив 1 мл раствора нитрозо-R-соли на каждые 0,5% ванадия. Оптическую плотность испытуемого раствора необходимо измерять с компенсирующим раствором, приготовленным из отдельной пробы, но без раствора нитрозо-R-соли.

2. Молибден при содержании более 0,005% мешает определению, но влияние его (до 20%) можно подавить, окислив раствор (после окисления азотной кислотой) небольшим избытком 2%-ного раствора перманганата калия, введенным по каплям. Избыток перманганата калия затем надо восстановить, например, 0,1%-ным раствором нитрита натрия.

3. Никель мешает анализу при содержании свыше 0,1%, но влияние его можно устранить (при содержании никеля до 2,5%) введением избытка реагента. На каждые 0,1% никеля необходимо добавить дополнительно 0,5 мл раствора нитрозо-R-соли.

4. Если общее количество добавленного раствора нитрозо-R-соли превышает 1 мл, увеличивают количество бромной воды в соответствии с приведенными данными:

Объем раствора нитрозо-R-соли, мл	1,0—5,0	5,0—10,0	10,0—12,5
Объем бромной воды, мл	1,5	2,5	3,5

Фотометрический метод с использованием 2-нитрозо-1-нафтола

Реактивы

2-Нитрозо-1-нафтол. Растворяют 1 г 2-нитрозо-1-нафтола в 50 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия и нагревают до кипения. Раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 41, охлаждают фильтрат, подкисляют концентрированной соляной кислотой (с избытком 2 мл) и вновь охлаждают. Осадок отфильтровывают, высушивают в эксикаторе и растворяют очищенный реактив в 500 мл этанола.

Стандартный раствор кобальта. Растворяют 0,1 г высокоочищенного кобальта в 30 мл азотной кислоты (1 : 2) и разбавляют раствор водой до 1 л. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг кобальта.

Построение калибровочного графика. В шесть полиэтиленовых стаканов емкостью 250 мл, содержащих по 50 мл воды, добавляют стандартный раствор кобальта, содержащий 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 и 10 мкг кобальта. Вводят 1 мл фтористоводородной кислоты и раствор аммиака до pH 5. Переливают каждый раствор в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 2 мл раствора 2-нитрозо-1-нафтола и дают отстояться, вводят 10 мл бензола и встряхивают воронку 30 сек. Сливают бензольную фазу в другую делительную воронку емкостью 100 мл и повторяют экстракцию водного раствора, добавив 2 мл раствора 2-нитрозо-1-нафтола и 10 мл бензола. Объединяют экстракты и энергично встряхивают их 1 мин с двумя порциями по 10 мл 10 н. соляной кислоты, а затем 30 сек по очереди с каждым из следующих растворов: 10 мл воды, 10 мл 5%-ного раствора гидроокиси натрия и 20 мл воды.

Органический экстракт фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 541 в сухую мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют раствор до метки бензолом и измеряют оптическую плотность при длине волны 530 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Перед взвешиванием промывают все пробы разбавленной соляной кислотой (1 : 2), водой, ацетоном для удаления смазки и высушивают. Навеску пробы 5 г помещают в полиэтиленовый стакан, добавляют 50 мл воды, 5 мл фтористоводородной кислоты и далее вводят фтористоводородную кислоту порциями по 5 мл до полного растворения пробы. Окисляют раствор концентрированной азотной кислотой, приливают 15 мл фтористоводородной кислоты и затем постепенно раствор аммиака до установления pH 5. Переливают раствор в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 2 мл раствора 2-нитрозо-1-нафтола и далее продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание кобальта находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,000002% при содержании кобальта в пробе 0,00002%.

МЕДЬ

Для определения небольших количеств меди рекомендуются два фотометрических метода.

Первый метод (см. стр. 44) основан на образовании синего комплексного соединения меди с бисциклогексаноноксалилдигидразоном в щелочной среде³⁵⁻³⁷. Этот метод предназначен в основном для анализа проб, содержащих 0,005—3% меди.

В кислых растворах комплекс не образуется. В сильнощелочных растворах окраска быстро исчезает. Обычно определение меди проводят в растворе, в котором буферной смесью аммиака с цитратом аммония^{38, 39} или гидроокиси натрия с боратом натрия⁴⁰ поддерживают pH 9. Наилучшими буферными свойствами обладает смесь гидроокиси натрия с боратом натрия, кроме того, при ее использовании меньше ощущается мешающее влияние марганца и олова. Однако цитрат аммония предотвращает гидролиз титановых солей. Если концентрация этих солей высока, то развитие характерной окраски комплекса задерживается. Это накладывает ограничения на необходимое количество кислоты и величину навески пробы. Поэтому метод применим для определения меди при содержании ее в пробе не более $5 \cdot 10^{-3}\%$.

Образование комплекса полностью заканчивается через 3 мин, устойчивость комплекса сохраняется по меньшей мере в течение 3 ч.

Контрольные анализы проб, содержащих от 0,005 до 0,08% меди, показали, что присутствие до 20% марганца или олова, 10% алюминия, 5% хрома, железа, никеля или молибдена не сказывается на результатах. Ванадий при содержании его более 2,5% вызывает значительное снижение оптической плотности комплекса, а в присутствии 10% ванадия окраска вообще не появляется.

Для определения $5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ меди рекомендуется метод, описанный на стр. 45. В основу его положена реакция образования окрашенного комплекса меди с диэтилдитиокарбаматом натрия³⁶. При добавлении этого реагента в слабокислый или аммиачный раствор, содержащий небольшие количества меди, образуется коричневая коллоидная суспензия дитиокарбамата меди, растворимая во многих органических растворителях⁴¹.

В качестве буферного раствора используется раствор цитрата аммония, который также предотвращает гидролиз солей титана. Комплекс, экстрагированный хлороформом, имеет максимальную оптическую плотность при 440 нм. В ультрафиолетовой области спектра при 270 нм наблюдается еще один максимум поглощения, но при этой длине волны сильно поглощают свет и сам реагент, и комплексы его с другими металлами⁴¹. В рассеянном свете растворы комплексного соединения в хлороформе стойки по крайней мере в течение 2 ч, а окраска аналогичных растворов в четыреххлористом углероде и изоамилацетате на свету быстро исчезает⁴².

Как показали контрольные опыты, до 20% олова и молибдена, 10% алюминия и 5% хрома или ванадия не мешают определению. Марганец при содержании более 0,25% окрашивает слой хлороформа в розовый цвет, но влияние его (до 20%) можно устранить энергичным встряхиванием слоя хлороформа с раствором аммиака. Марганец осаждается в водной фазе, а комплексное соединение остается в органической фазе.

Мешающее влияние железа и никеля при содержании в пробе до 2,5 и 0,5%, соответственно, подавляется образованием комплексов этих металлов с комплексомом III⁴³.

Наиболее точным методом определения больших количеств меди является электролитический метод⁴⁴ (см. стр. 46). Этот метод рекомендуется для анализа проб, содержащих более 3% меди. В растворе после отделения меди можно определять многие элементы, в том числе алюминий, железо, хром, никель и цирконий. Раньше меди выделяются на катоде золото, серебро, ртуть и металлы платиновой группы, что завышает результаты анализа.

Фотометрический метод с использованием бисциклогексанонксалилдигидразона

Реактивы

Буферный раствор бората натрия. Растворяют 13,45 г борной кислоты в 350 мл воды и переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл. Добавляют 65,0 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия и разбавляют раствор водой до метки.

Бисциклогексанонксалилдигидразон, 0,5%-ный раствор. Растворяют 0,25 г реактива в 50 мл этилового спирта (1 : 1).

Стандартный раствор меди. Растворяют 0,5 г высокочистой меди в 25 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят раствор 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг меди.

Построение калибровочного графика. Для анализа проб, содержащих 0,002—0,8% меди. В пять мерных колб емкостью 50 мл наливают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора меди, шестую колбу оставляют для холостого опыта.

Во все колбы наливают по 8 мл 20%-ного раствора цитрата аммония, добавляют одну каплю 0,05%-ного раствора нейтрального красного и встряхивают раствор. Продолжая встряхивать, медленно из бюретки приливают 10%-ный раствор гидроксида натрия до достижения точки эквивалентности по индикатору и еще 1 мл раствора гидроксида натрия. Добавляют 5,0 мл буферного раствора бората натрия, 1 мл 0,5%-ного раствора бисциклогексанонксалилдигидразона и разбавляют раствор водой до метки. Измеряют оптическую плотность при длине волны 595 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Для анализа проб, содержащих 0,08—0,32 и 0,32—3,2% меди. Порядок работы тот же, что и при построении предыдущего графика, но в методику вносят следующие изменения: вводят 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 мл стандартного раствора меди; при измерении оптической плотности пользуются кюветой с толщиной слоя 1 см.

Ход определения. В зависимости от содержания меди берут следующие навески пробы:

Содержание меди, %	0,005—0,08	0,08—0,32	0,32—3,2
Навеска, г	0,5	0,5	0,1

Навеску пробы растворяют (см. примечание 1) в смеси 15 мл соляной (2 : 1) и 1 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту с небольшим избытком, кипятят раствор 2—3 мин для удаления окислов азота и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл (см. примечание 2) и разбавляют водой до метки.

Переносят аликвотную часть (5 мл) в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 8 мл 20%-ного раствора цитрата аммония и далее

продолжают, как при построении калибровочных графиков. Содержание меди находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании меди в пробе 0,02%.

Примечания. 1. Если содержание ванадия в пробе не превышает 1,25 мг, он не мешает определению. При большем содержании ванадия навеску пробы уменьшают. Калибровочный график строят в тех же условиях.

2. Если содержание меди в пробе 0,32—3,2%, переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ, согласно методике.

Фотометрический метод с использованием диэтилдитиокарбамата натрия

Реактивы

Комплексон III, 0,75%-ный раствор. Растворяют 3,75 г реагента в воде и разбавляют раствор водой до объема 500 мл.

Стандартный раствор меди (см. стр. 44).

Построение калибровочного графика. Для анализа проб, содержащих 0,0005—0,02% меди. В шесть химических стаканов помещают по 0,5 г высокочистого титана и растворяют металл в смеси 25 мл серной и 0,5 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Раствор в каждом стакане окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, и осторожно кипятят для удаления окислов азота. Охлаждают раствор и добавляют в пять стаканов 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора меди.

Вводят в каждый раствор 5 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, 5 мл 0,75%-ного раствора комплексона III и из бюретки раствор аммиака до получения нейтральной среды (по лакмусовой бумаге). Добавляют еще 2 мл аммиачного раствора и 10 мл 0,1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия.

Переливают раствор в делительную воронку емкостью 100 мл, приливают 10 мл хлороформа, встряхивают воронку 1 мин, дают отстояться смеси для разделения фаз и сливают нижний хлороформный слой, содержащий комплекс меди, в мерную колбу емкостью 50 мл, содержащую около 1 г безводного сульфата натрия. Экстракцию повторяют дважды, добавляя каждый раз по 10 мл хлороформа. Объединяют экстракты и разбавляют их до метки хлороформом.

Измеряют оптическую плотность при длине волны 440 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Ход определения (см. примечание). Навеску пробы 0,5 г растворяют в смеси 25 мл серной (1 : 4) и 0,5 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота и охлаждают. Приливают 5 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и далее продолжают определение, как при построении калибровочного графика.

Содержание меди находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании меди в пробе 0,005%.

Примечание. Если содержание марганца в пробе превышает 0,25%, объединенные органические экстракты переливают в делительную воронку, добавляют 50 мл аммиачного раствора (1 : 10) и встряхивают воронку 10 мин. Сливают слой хлороформа и далее продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Электролитический метод

Ход определения. Навеску пробы 2 г растворяют в смеси 40 мл серной (1:4) и 2 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, затем доливают еще 5 мл кислоты. Раствор кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до объема 300 мл. Высушивают катод (см. примечание 1) 15 мин при 105 °С, охлаждают его в эксикаторе и взвешивают. Закрепляют оба электрода (см. примечание 1) в ячейке для электролиза, расположив их как можно ближе к дну стакана с раствором. Если нужно, разбавляют электролит водой так, чтобы сетка и обод катода оказались под слоем электролита, и закрывают стакан стеклянной крышкой с отверстием. Проводят электролиз при напряжении 6—12 в и силе тока 2—3 а до полного выделения меди.

Промывают внутренние стенки стакана и электроды и продолжают электролиз еще 15 мин. Если на свежечымытой поверхности электродов отложилась медь, повторяют электролиз и промывку, если же этого не произошло (см. примечание 2), электроды быстро переносят в широкий стакан, заполненный таким количеством воды, чтобы она покрывала осадок меди на катоде. Сливают промывной раствор, отключают сеть и извлекают электроды. Промывают катод 95%-ным этиловым спиртом, высушивают его в слабом потоке теплого воздуха, охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают.

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании меди в пробе 2,5%.

Примечания. 1. Для электролиза используют электроды, из платиновой сетки. Размеры электродов: высота и диаметр катода 44,5 мм, высота и диаметр анода 32 мм. Если содержание меди ниже 5%, в качестве катода используют меньший из двух электродов.

2. Электролит может содержать еще небольшое количество меди, которое можно определять фотометрическим методом (см. стр. 45).

ВОДОРОД

Нагревание титана в высоком вакууме дает возможность отделить водород от титана⁴⁶. Было показано^{46, 47}, что при 950 °С и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в равновесии с металлом находится лишь ничтожное количество водорода (10^{-4} %).

Вакуумный метод⁴⁸⁻⁵⁰ — наиболее широко распространенный метод определения водорода в титане. Водород можно определять одновременно с кислородом методами, в основу которых положено плавление в вакууме.

В вакуумном методе проба, помещенная в трубку из тугоплавкого материала (муллита), нагревается до 1200 °С в печи сопротивления. Может использоваться также аппаратура для высокочастотного (вч) индукционного нагрева. Установка этого типа фирмы

«National Research Corporation of America» включает молибденовый тигель, подвешенный на платиновой цепочке в кварцевой трубке в зоне печи. Специальное устройство позволяет опускать и поднимать тигель, извне воздействуя электромагнитом на противовес из мягкого железа. В такой установке можно анализировать до 80 проб, не нарушая вакуума. Молибденовый тигель футеруется двуокисью тория, чтобы пробы не прилипали к внутренней поверхности тигля. Индукционная катушка спроектирована так, что в тигле развивается температура 1400 °С. В результате диффузия водорода из пробы протекает быстрее, чем при более низкой температуре, получаемой в печи сопротивления.

При высокочастотном нагреве выделение водорода заканчивается через 3 мин, а в печи сопротивления при 1200 °С для этого требуется 10 мин.

Независимо от того, какая температура применяется для нагрева, методика сбора и анализа газа одинакова.

В методе, описанном ниже, выделяющийся газ отсасывается из печи в калиброванную емкость двухступенчатым диффузионным насосом. После измерения давления в калиброванной емкости система вакуумируется сначала ротационным, а затем вторым двухступенчатым диффузионным насосом. Об окончании выделения газа судят по показаниям манометра Пирани, а точное измерение давления газа проводят манометром Мак-Леода с двумя диапазонами измерений.

Газ, выделившийся из твердых образцов титана и его сплавов, обычно на 95% состоит из водорода, поэтому для практических целей достаточно рассчитывать содержание водорода в пробе по изменению давления в системе в процессе анализа. Если требуется большая точность, водород сбрасывают в атмосферу через нагретую палладиевую осмотическую трубку.

Описанная аппаратура (с калиброванной емкостью, равной 450 мл) пригодна для определения водорода при содержании его в пробе в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ % и навеске пробы 0,25 г. Меняя навеску, можно расширить пределы применимости метода. Для анализа проб со сравнительно высоким содержанием газа, когда давление в системе приближается к предельно допустимому для диффузионного насоса, калиброванная емкость увеличивается вводом в систему колбы емкостью 2 л.

Вакуумный метод

Аппаратура

Схема прибора для анализа изображена на рис. 4.

Печь 1 с электрическим нагревом и рабочей температурой 1200 °С. Пробирка 2 с внутренним диаметром 25,4 мм изготовлена из керамики «Морган 671-Н5» или муллита 525. Стальной плунжер приводится в действие с помощью внешнего магнита.

Палладиевая осмотическая трубка 10 снабжена небольшой подвижной печью. Трубка имеет длину около 100 мм и внешний диаметр 4,8 мм. С одного конца она закрыта, другой конец подсоединен к платиновой трубке, сваренной в конический шлиф.

Манометр Мак-Леода 14 (на 100 мл) с двумя диапазонами измерений и линейной шкалой имеет диаметры капилляров 1,0 и 3,0 мм. Верхняя отметка на закрытом капилляре 0,1 мл, нижняя — 0,5 мл.

Все соединения смазывают специальной смазкой апнезон W, а для кранов рекомендуется смазка апнезон N.

Калибровка аппаратуры. Вакуумируют систему (см. стр. 49) и ставят сосуд Дьюара с жидким азотом под охлаждаемую пробирку 11.

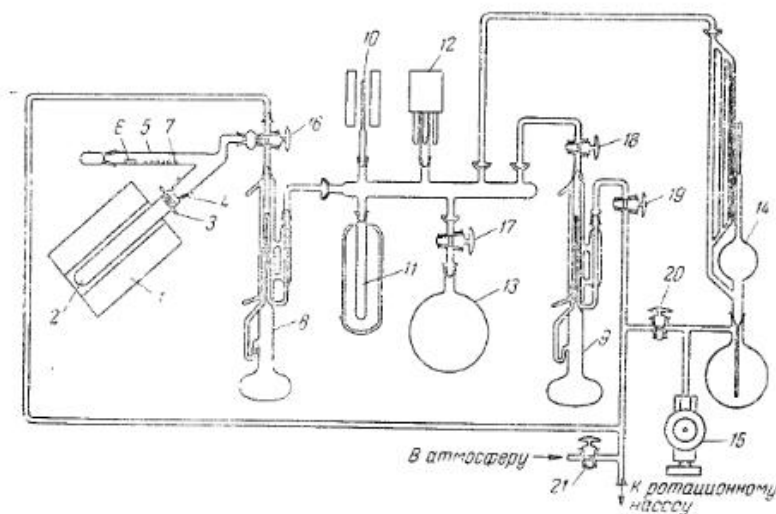


Рис. 4. Установка для определения водорода:

1 — печь; 2 — пробирка; 3 — охлаждающий змеевик; 4 — шлиф; 5 — трубка для пробы; 6 — плунжер; 7 — пробы; 8, 9 — двухступенчатые диффузионные насосы; 10 — осмотическая трубка; 11 — охлаждаемая пробирка; 12 — манометр Пирани; 13 — калиброванный сосуд емкостью 2 л; 14 — манометр Мак-Леода; 15 — воздушный игольчатый вентиль; 16—21 — вакуумные краны.

Закрывают краны 17—20 и вводят в систему через осмотическую трубку 10, нагретую до 300 °С, небольшой объем водорода. Поднимают ртуть в манометре Мак-Леода 14 и измеряют давление газа, изолированного в манометре. Открывают краны 18 и 19 и вакуумируют остальную систему. Закрывают краны 18 и 19 и сбрасывают ртуть в манометре. Через 2 мин, в течение которых устанавливается равновесие в системе, измеряют давление P_2 . Опускают ртуть в манометре и открывают кран 17. После установления равновесия измеряют давление P_3 .

Емкость аппаратуры рассчитывают по формуле

$$P_1V_1 = P_2V_2 = P_3V_3$$

откуда

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} \quad V_3 = \frac{P_1V_1}{P_3}$$

где P_1 — давление газа в манометре Мак-Леода, мм рт. ст.; P_2 — давление, возникающее после расширения газа в аппаратуре, мм рт. ст.; P_3 — давление, возникающее после расширения газа в аппаратуре и колбе 13, мм рт. ст.; V_1 — емкость манометра Мак-Леода, мл; V_2 — емкость аппаратуры, мл; V_3 — емкость аппаратуры и колбы 13, мл.

Несколько раз повторяют калибровку и рассчитывают средние значения V_2 и V_3 по формулам:

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} \quad V_3 = \frac{P_1V_1}{P_3}$$

Ход определения. Помещают пробы в трубку 5 (см. примечание 1), переключают кран 16 на диффузионный насос 8 и открывают краны 17—20. Полностью открывают игольчатый вентиль 15 и кран 21. Включают ротационный насос и медленно закрывают кран 21 и игольчатый вентиль 15.

Включают подачу воды для охлаждения диффузионных насосов 8 и 9 и охлаждающего масла; включают печь 1, оба диффузионных насоса, манометр Пирани 12 и печь для нагрева осмотической трубки 10. Поддерживают температуру этой печи 450 °С. Помещают сосуд Дьюара с жидким азотом под охлаждаемую пробирку 11.

После того как печь 1 нагреется до 1200 °С (1400 °С при высокочастотном нагреве), продолжают откачивать воздух из системы 15 мин и проводят холостой замер.

Для этого закрывают краны 17—20 и собирают газ, выделившийся при холостом замере в течение 10 мин. Поднимают ртуть в манометре Мак-Леода 14 до отметки 0,1 мл и измеряют давление (см. примечание 2).

Опускают ртуть в манометр Мак-Леода, для чего открывают кран 20, затем, закрыв кран 20, открывают краны 18 и 19. Откачивают воздух из системы до тех пор, пока давление на манометре Пирани не упадет до 10^{-4} мм рт. ст.

Закрывают краны 18 и 19 и помещают одну из проб в пробирку 2. После того как выделение газа прекратится (см. примечание 3), поднимают ртуть в манометре Мак-Леода до отметки 0,1 мл и измеряют давление P_4 собранного газа. Если разность уровней ртути в манометре превышает 40 см, открывают кран 17 и подключают к системе калиброванную колбу 13. Если и в этом случае разность уровней превышает 40 см, измеряют давление по второй шкале (отметка 0,5 мл). Если разность уровней ртути превышает 100 мм рт. ст. по этой шкале, повторяют определение, используя меньшую навеску.

После того как в системе установится остаточное давление 10^{-4} мм рт. ст., аппаратура готова к следующему определению (см. примечание 4).

Содержание водорода (x) в % рассчитывают по формуле

$$x = \frac{2}{22400} \cdot \frac{100}{W} \cdot \frac{P_4 - P_x}{100} \cdot V_2 \cdot \frac{1}{760} \cdot \frac{273}{273 + t} = 3,21 \cdot 10^{-5} \frac{(P_4 - P_x) V_2}{W(273 + t)}$$

где P_4 — разность уровней ртути при измерении давления собранного газа (см. примечание 5); P_x — разность уровней ртути при холостом замере; V_2 — емкость аппаратуры, мл; W — масса пробы, г; t — температура в помещении, °С.

Анализ выделившегося газа. Как показало изучение состава газов, выделяющихся из твердой пробы, они обычно более чем на 95%

состоят из водорода, и анализировать газ приходится лишь при очень точных определениях.

Для анализа газа измеряют давление P_4 , как указывалось выше, надвигают печь на осмотическую трубку 10; водород выходит в атмосферу. После того как давление установится (об этом можно судить по показаниям манометра Пирани), через 2 мин снимают печь и измеряют манометром Мак-Леода остаточное давление (p). Подставив в расчетную формулу вместо P_4 разность $P_4 - p$, получают содержание водорода.

Воспроизводимость метода 0,0003% при содержании водорода в пробе 0,005%.

Отключение аппаратуры. Закрывают все краны и игольчатый вентиль. Отключают печи, диффузионные насосы и манометр Пирани, затем ротационный насос и одновременно открывают кран 21. После охлаждения диффузионных насосов отключают воду и оставляют систему под вакуумом на ночь. Чтобы уравнять давление в системе с атмосферным, включают ротационный насос и одновременно закрывают кран 21. Переключают кран 16 на ротационный насос и открывают краны 17—20. Отключают ротационный насос и вводят воздух в систему через игольчатый вентиль 15.

Примечания. 1. Лучше, если пробы представляют собой компактные куски массой 0,2—0,5 г. Общая масса проб в приборе не должна превышать 20 г. Образцы промывают трихлорэтиленом, ополаскивают в ацетоне, высушивают на воздухе. Ножовочные полотна часто имеют защитное покрытие из целлюлозы; перед отбором проб покрытие необходимо снять.

Стружку сначала промывают трихлорэтиленом, а перед загрузкой в аппаратуру помещают ее в пластмассовую капсулу. Поскольку мало вероятно, что на порошок после распиловки проб имеется масло, рекомендуется не промывать порошок, а помещать его в платиновую капсулу. В противном случае на порошок может остаться растворитель.

2. Холостой замер считается удовлетворительным, если он эквивалентен повышению давления не более чем на 30 мм за 10 мин.

3. Как правило, на эту операцию требуется 5—10 мин. Об окончании выделения газа судят по установившимся показателям манометра Пирани.

4. Закончив серию анализов, прибор вакуумируют. Перед тем как внести новую партию проб, печь необходимо охладить, а давление в трубке уравнять с атмосферным. Для этого с помощью крана 16 соединяют печь с ротационным насосом. Убедившись, что краны 19 и 20 закрыты, медленно открывают кран 21 на атмосферу. Отсоединяют трубку печи и извлекают пробы, проанализированные в предыдущей серии опытов. Вносят следующую партию проб, включают ротационный насос, одновременно закрыв кран 21. После того как работающий ротационный насос станет давать ровный звук, открывают краны 17—20, затем поворачивают кран 16, чтобы связать печь с аналитической частью прибора, и продолжают, как описано на стр. 49, начиная со слов: «Включают подачу воды для охлаждения диффузионных насосов...».

5. Если при анализе использовать шкала с широким капилляром, при расчете P_4 значение разности уровней ртути надо умножить на 5.

ЖЕЛЕЗО

В основу метода определения железа, описанного в этом разделе, положена реакция образования пурпурно-красного комплексного соединения при взаимодействии ионов железа (III) с тиогликолят-

ионами в лимоннокислом растворе^{51, 52}. В присутствии анионов лимонной кислоты предотвращается гидролиз солей титана, но при большом избытке этого реагента окраска становится бледной. Как показали исследования^{53, 54}, в комплексе железо находится в трехвалентном состоянии, а ионы двухвалентного железа, окисляясь кислородом воздуха, образуют этот же окрашенный комплекс.

На интенсивность окраски мало влияет количество тиогликолевой кислоты и pH раствора (который можно поддерживать в широких пределах от 6 до 11). Окраска может исчезать, особенно в присутствии ионов меди, но ее легко восстановить окислением двухвалентного железа кислородом воздуха; это достигается энергичным взбалтыванием анализируемого раствора непосредственно перед измерением оптической плотности.

Как показали контрольные опыты, анализу не мешает до 20% олова или марганца, 10% алюминия, 5% меди, 1% ниобия или вольфрама. Допускается содержание в пробе до 10% молибдена, но после растворения пробы раствор окисляют азотной кислотой, а затем упаривают с добавкой серной кислоты. В присутствии более 1% хрома, 2,5% никеля и 5% ванадия результаты определения железа оказываются завышенными, если не применять компенсирующего раствора.

Метод предназначен в основном для определения железа при содержании его в пробе в пределах 0,02—0,5%, но подбором навески и соответствующей аликвотной части анализируемого раствора эти пределы могут быть расширены.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор железа. Растворяют 50,0 мг высококачественного железа в 10 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,05 мг железа.

Построение калибровочных графиков. Для анализа проб, содержащих менее 0,3% железа. В пять мерных колб емкостью 50 мл помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора железа и разбавляют водой до 10 мл. В шестую колбу наливают воду и добавляют 5 мл серной кислоты (1 : 4). Во все колбы добавляют 50 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты, по 20 мл раствора аммиака и по 5 мл свежеприготовленного раствора тиогликолевой кислоты. Разбавляют растворы водой до метки, взбалтывают 20 сек и быстро измеряют оптическую плотность при 525 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Для анализа проб, содержащих более 0,3% железа. Порядок работы тот же, что и при построении предыдущего калибровочного графика, но берут вдвое большие объемы стандартного раствора и измеряют оптические плотности в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г (см. примечание 1) в смеси, состоящей из 40 мл серной кислоты (1 : 4) и 1 мл борофтористоводородной кислоты (см. примечание 2). Для ускорения растворения осторожно нагревают раствор: доливая воду, под-

держивают постоянный уровень раствора. Добавляют по каплям концентрированную азотную кислоту с небольшим избытком, кипятят раствор 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают до комнатной температуры, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Переносят 10 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл 50%-ного раствора лимонной кислоты и продолжают анализ, как при построении калибровочных графиков.

Содержание железа находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании железа в пробе 0,1%.

Примечания. 1. Из проб, отобранных на станке с помощью стального резца (или сверла), занесенное извне железо извлекают магнитом, затем для удаления поверхностных загрязнений промывают пробы холодной соляной кислотой (1:2).

2. В присутствии молибдена окраска раствора развивается не до конца и быстро исчезает. Для устранения этого растворяют пробу в 16 мл серной кислоты (1:1), окисляют раствор, добавляя по каплям небольшой избыток концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления белых паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ, как описано в методике.

Если проба не растворяется в указанном растворителе, добавляют фтористоводородную кислоту (см. примечание 1 на стр. 68).

МАГНИЙ

Для определения магния лучшим методом является атомно-абсорбционный⁵⁵ с использованием воздушно-ацетиленового пламени. При анализе солянокислого раствора магния мешающее влияние титана сводится к минимуму. Магний при содержании более 0,005% определяют методом добавок (см. стр. 54).

Для определения 0,005—0,02% магния применяют методику, описанную на стр. 55. Она пригодна и для анализа проб, содержащих большие количества магния.

Магний можно определять также и колориметрическим методом. В данном разделе приводятся два атомно-абсорбционных метода, предназначенных главным образом для определения более 0,02% магния. В связи с тем, что цветная реакция, положенная в основу обоих методов, не специфична для магния, необходимо предварительно отделить магний от титана и других элементов.

Метод, приведенный на стр. 56, основан на реакции образования растворимого комплексного соединения красного цвета^{56, 57} при взаимодействии ионов магния с солохром цианином R 200 в аммиачном растворе при pH 11. Предварительно магний отделяют осаждением гидроокиси магния из щелочного раствора, содержащего перекись водорода и цианид калия. Перекись водорода предотвращает осаждение гидроокиси титана, способствуя образованию растворимого пероксидного комплекса титана; цианид калия образует растворимые комплексы с медью и никелем, подавляя таким образом влияние этих элементов на протекание последующей цветной реакции.

Опыты по проверке этого метода проводились с небольшими количествами магния (0,02—0,06 мг) и гидроокись магния осаждалась полностью. Осадок гидроокиси отфильтровывают, растворяют в разбавленной серной кислоте, нейтрализуют аммиаком, добавляют избыток аммиака, солохром цианин R 200 и измеряют оптическую плотность при 565 нм.

На величину оптической плотности комплекса влияет концентрация сульфата аммония. Поэтому необходимо установить допустимый избыток серной кислоты перед добавлением раствора аммиака. Интенсивность окраски резко уменьшается с повышением температуры. Следовательно, для получения точных результатов необходимо поддерживать температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. В присутствии анионов винной и лимонной кислот скорость появления характерной окраски снижается.

Этот метод удобен для регулярных анализов. Он применим для определения магния в металлическом титане, титановой губке и сплавах, содержащих до 5% алюминия, молибдена и олова. С успехом можно анализировать и титановые сплавы, содержащие до 1% железа и 0,5% хрома. Метод используется для анализа сплавов, содержащих количества железа и хрома, вдвое превышающие указанные выше допустимые пределы, но начальную навеску пробы или аликвотную часть раствора необходимо вдвое уменьшить.

Марганец мешает определению, поскольку он осаждается с гидроокисью магния, подавляя впоследствии окраску комплекса магния с солохром цианином R 200. При анализе проб, содержащих более 0,05% марганца, титан отделяют экстракцией купфероната титана хлороформом, затем перед осаждением гидроокиси магния отделяют марганец в виде перманганата цинка, добавляя окись цинка. Такая модификация метода дает возможность анализировать пробы, содержащие до 1% марганца. Допускается также присутствие до 10% алюминия и 5% хрома.

В фотометрическом методе, описанном на стр. 58, используется титановый желтый. Реакция протекает в щелочном растворе с образованием красного комплексного соединения^{57, 58}.

Этот метод отличается большей точностью, чем предыдущий, но он более длителен и применим лишь для анализа металлического титана, титановой губки и сплавов, в состав которых входят металлы, способные образовывать купферонаты, экстрагируемые хлороформом, в частности железо, ванадий, олово и цирконий.

После экстракции органические примеси окисляют упариванием раствора со смесью азотной и серной кислот и затем в аликвотной части разбавленного раствора определяют магний.

Окрашенная коллоидная суспензия, образующаяся в щелочном растворе (приблизительно 0,1 н.), стабильна, если концентрация магния в растворе не превышает $4 \cdot 10^{-4}\%$. Для диспергирования коллоида добавляют крахмал и глицерин⁵⁹, стабилизации суспензии способствует добавка солянокислого гидроксиламина. В этих условиях коллоидный раствор стабилен в течение 2 ч.

В присутствии кальция интенсивность окраски возрастает, но этот эффект постепенно уменьшается с увеличением концентрации кальция. Именно поэтому для повышения чувствительности метода в раствор вводят небольшое количество хлорида кальция.

Алюминий при содержании в пробе больше 0,05% вызывает заметное уменьшение оптической плотности коллоида, но в рекомендуемом методе алюминий извлекают в виде растворимого основного сульфата, а остающиеся в растворе количества алюминия не оказывают заметного влияния на результаты анализа.

Влияние хрома, если его больше 0,02%, аналогично влиянию алюминия. Однако предварительным осаждением гидроокиси хрома из аммиачного раствора в присутствии железа в качестве носителя можно устранить воздействие хрома на результаты анализа. Ионы меди снижают оптическую плотность, но в присутствии цианида калия влияние меди (до 0,03%) не сказывается на результатах анализа. Марганец, никель, ванадий (при содержании каждого из этих элементов до 0,2%) и остаточный титан (до 0,1%) не мешают определению. Влиянием небольших концентраций гидроокиси натрия можно пренебречь.

Оптическая плотность комплексного соединения магния с титановым желтым не так чувствительна к изменениям температуры, как оптическая плотность комплекса магния с солюхром цианином R 200. Поэтому контроль температуры в процессе измерения оптической плотности не имеет большого значения. В различных партиях титановый желтый неоднороден, поэтому для каждой партии реагента необходимо строить новый калибровочный график.

Атомно-абсорбционный метод определения менее 0,005% магния

Аппаратура и реактивы

Для анализа используется атомно-абсорбционный спектрофотометр с воздушно-ацетиленовым пламенем и лампой с магниевым полым катодом. Излучение лампы с полым катодом модулируется.

При использовании монохроматора и фотоумножителя-детектора работают в следующих условиях:

Ток лампы, ма	10
Пламя	прозрачное, голубое, окислительное
Длина волны	2852 Å
Ширина щели, мм	0,1 (3—в приборе Перкина—Элмера модель 303)

Стандартный раствор магния. Растворяют 0,1 г высокочистого магния в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), охлаждают и разбавляют раствор водой до объема 1 л. Переносят 25 мл полученного раствора в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. В 1 мл раствора содержится 10 мкг магния.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб выполняют холостой анализ. Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 15 мл соляной кислоты

(2 : 1), осторожно нагревают и добавляют по каплям борофтористоводородную кислоту до полного растворения пробы. Охлажденный раствор переливают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки.

Растворяют, как указано выше, еще одну навеску пробы 0,5 г, добавляют 2,5 мл стандартного раствора магния (см. примечание), переливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и доливают воду до метки.

Включают прибор, дают лампе прогреться 20 мин, затем впрыскивают в пламя воду и далее по очереди каждый из трех растворов: холостой, анализируемый и раствор пробы, содержащий добавку стандартного раствора.

Проводят измерения при длине волны 2852 Å и берут среднее значение из пяти отдельных измерений.

Содержание магния (x) в % рассчитывают по формуле

$$x = 0,005 \cdot \frac{I_a - I}{I_{ст} - I_a}$$

где I_a — отсчет для анализируемого раствора; I — отсчет для холостого раствора; $I_{ст}$ — отсчет для раствора с добавкой.

Воспроизводимость метода 0,0002 при содержании магния в пробе 0,001%.

Примечание. Если анализируется несколько проб, стандартный раствор добавляют только к одному раствору-дубликату.

Атомно-абсорбционный метод определения 0,005—0,02% магния

Аппаратура и реактивы описаны на стр. 54.

Построение калибровочного графика. В 6 небольших платиновых чашек помещают по 0,5 г высокочистого титана, добавляют по 12 мл теплой соляной кислоты (2 : 1), несколько капель борофтористоводородной кислоты и охлаждают. Переливают растворы в мерные колбы емкостью 25 мл, добавляют 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл стандартного раствора магния (раствор в шестой колбе — раствор X — используют для холостого определения) и доводят объем каждого раствора до метки.

Включают прибор, дают лампе прогреться приблизительно 20 мин, впрыскивают в пламя горелки воду, а затем по очереди все шесть растворов.

Проводят измерения при 2852 Å и берут среднее значение из пяти отдельных определений. Из отсчета для каждого раствора вычитают результат холостого определения. Обозначают скорректированный результат для стандартного раствора, содержащего 0,02% магния, через А.

Холостой раствор X и стандартный раствор, содержащий 0,02% магния, сохраняют.

Ход определения. Для каждой партии анализируемых проб подготавливают холостой раствор Y только из реактивов.

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 12 мл теплой соляной кислоты (2 : 1) и несколько капель борофтористоводородной кислоты и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют водой до метки и берут отсчет, как при построении калибровочного графика. Вычитают из

найденного значения результат анализа холостого раствора, обозначенного У.

Перед тем как с помощью калибровочного графика рассчитать содержание магния в пробе, необходимо провести дополнительную корректировку полученной величины интенсивности (см. примечание).

Параллельно с анализом каждой партии проб анализируют раствор с добавкой стандартного раствора, содержащего 0,02% магния, и холостой раствор Х. Разность результатов, полученных при анализе последних двух растворов, обозначают через В.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании магния в пробе 0,01%.

Примечание. В этом методе атомарная концентрация паров раствора зависит от эффективности распыления, которая в свою очередь определяется факторами, некоторые из которых практически неконтролируемы, например условиями работы распылительной форсунки. В связи с этим определяют поправку, которую надо ввести в калибровочный график, обычно слегка деформированный. Эту поправку устанавливают повторным анализом раствора с добавкой 0,02% магния и холостого раствора Х в присутствии титана.

Скорректированную интенсивность умножают на отношение скорректированных интенсивностей A/B , т. е. на поправочный коэффициент для данного калибровочного графика. Для более точных работ необходимо провести анализ нескольких растворов с добавкой стандартного раствора магния. Если интенсивности излучения, полученные при анализе холостых растворов, очень малы, можно довольствоваться только одним холостым определением.

Фотометрический метод определения более 0,02% Mg с использованием солохром цианина R 200

Реактивы

Солохром цианин R 200. Растворяют 0,25 г реактива в 10 мл 4%-ного раствора щелочи и 50 мл воды и разбавляют водой до 1 л. Реагент стабилен в течение нескольких дней.

Стандартный раствор магния. Растворяют 1,014 г соли $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ в воде и разбавляют до 1 л. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг магния.

Аммиак, 8,5 н. раствор. Раствор указанной концентрации готовят из концентрированного раствора аммиака (пл. 0,91 г/см³), нормальность которого чуть выше 8,5. Определяют нормальность полученного раствора, титруя его 10 н. серной кислотой с метиловым красным. Концентрация раствора аммиака не должна отклоняться от 8,5 н. более чем на $\pm 0,5$ н.

Суспензия окиси цинка. Смешивают 50 г окиси цинка с 300 мл воды. Непосредственно перед применением суспензию перемешивают.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью по 50 мл вводят 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 мл стандартного раствора магния. В каждую колбу, а также в колбу для холостого раствора приливают 10 мл 0,1 н. серной кислоты, разбавляют растворы водой примерно до объема 25 мл, добавляют 10 мл 8,5 н. раствора аммиака, 6,0 мл раствора солохром цианина R 200 и доводят объемы растворов до метки водой. Выдерживают колбы в термостате до тех пор, пока температура раствора не станет равной $20 \pm 1^\circ C$, и измеряют оптические плотности при 565 мμ в кюветках с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Определение магния в пробах, содержащих не более 0,05% марганца.

Растворяют 1 г пробы в 60 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревая раствор для ускорения растворения пробы и доливая воду

для поддержания постоянного уровня раствора. Окисляют раствор, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем водой до метки.

Переносят 25 мл раствора в стакан и разбавляют водой приблизительно до 100 мл. Добавляют 12,5 мл 20%-ного раствора перекиси водорода, 90 мл 4%-ного раствора щелочи и ставят стакан в вытяжной шкаф. Вводят 10 мл 5%-ного раствора цианида калия, перемешивают раствор и, продолжая перемешивать, добавляют 100 мл 4%-ного раствора щелочи и около 20 мг бумажной массы, приготовленной из обеззоленных фильтров. Дают раствору отстояться в течение 10 мин и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540. Затем четыре раза промывают осадок 0,04%-ным раствором гидроокиси натрия и окончательно — холодной водой.

Осадок гидроокиси магния на фильтре растворяют в 20 мл 0,1 н. серной кислоты и сливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл. Промывают осадок водой и разбавляют фильтрат водой до объема 50 мл.

Переносят соответствующую аликвотную часть (см. примечание) в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 10 мл 8,5 н. раствора аммиака и 6,0 мл раствора солохром цианина R 200. Затем разбавляют раствор водой до метки и измеряют оптическую плотность, как при построении калибровочного графика.

Содержание магния находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,004% при содержании магния в пробе 0,05%.

Определение магния в пробах, содержащих более 0,05% марганца.

Растворяют навеску пробы 0,5 г в 40 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревая раствор для ускорения растворения пробы и добавляя воду для поддержания постоянного уровня раствора. Окисляют раствор, приливая по каплям концентрированную азотную кислоту, упаривают его до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Разбавляют раствор примерно 50 мл воды, кипятят 10 мин, снова охлаждают до комнатной температуры и переливают в дельтельную воронку емкостью 500 мл (если необходимо, предварительно фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540). Вводят 90 мл свежеприготовленного 9%-ного раствора купферона и экстрагируют титан, как описано, на стр. 19, кончая словами: «При получении бесцветного раствора доводят объем холодного раствора водой до 25 мл». Раствор охлаждают и, если нужно, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540.

Добавляют 20%-ный раствор гидроокиси натрия (~35 мл) до тех пор, пока раствор не станет щелочным (контролируют по лакмусовой бумаге), подкисляют несколькими каплями серной кислоты (1 : 4), приливают 5 мл 0,5%-ного раствора перманганата калия и кипятят. К кипящему раствору добавляют 30 мл суспензии окиси цинка, затем 0,5%-ный раствор перманганата калия до тех пор, пока

кипящий раствор не будет сохранять розовую окраску по крайней мере в течение 3 мин. Снимают раствор с плитки и восстанавливают избыток перманганата каплями этилового спирта. В течение нескольких минут кипятят раствор, охлаждают и разбавляют водой в мерной колбе до 500 мл. Взбалтывают, дают осадку отстояться и фильтруют раствор через сухой фильтр из бумаги ватман № 540 в мерную колбу емкостью 250 мл. Первые 10—20 мл фильтрата отбрасывают.

Фильтрат переливают в стакан, помещают стакан в вытяжной шкаф, добавляют 10 мл 0,05%-ного раствора цианида калия, 20 мл 10%-ного раствора гидроокиси натрия и примерно 20 мг бумажной массы, приготовленной из обеззоленных фильтров. Кипятят раствор 20 мин для удаления избытка аммиака, затем слегка охлаждают и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540. Осадок промывают четыре раза 0,04%-ным раствором гидроокиси натрия и один раз холодной водой.

Заканчивают определение, как описано в предыдущей методике. Воспроизводимость метода 0,006% при содержании магния 0,05%.

Примечание. При содержании магния в пробе менее 0,05% берут аликвотную часть, равную 25 мл, а при более высоком содержании магния аликвотные части пропорционально уменьшают. В этих случаях добавляют 0,1 н. серниую кислоту в таком количестве, чтобы общий объем раствора составлял 10 мл.

Фотометрический метод определения более 0,02% магния с использованием титанового желтого

Реактивы

Хлорид кальция. Растворяют 5,5 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 0,01 н. соляной кислоты.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 50 мл помещают 3,0; 6,0; 9,0; 12,0 и 15,0 мл стандартного раствора магния (см. стр. 56), разбавляют растворы водой до объема 25 мл, в шестую колбу для холостого раствора наливают 25 мл воды. В каждую колбу добавляют 1 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина, 1 мл раствора хлорида кальция, 2 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала (непосредственно перед использованием раствор фильтруют), 2 мл глицерина (1 : 1), 1 мл 0,05%-ного раствора цианида калия и 1 мл 0,1%-ного раствора титанового желтого (см. примечание 1).

Приливают по каплям 20%-ный раствор гидроокиси натрия до тех пор, пока раствор не станет щелочным, затем избыток щелочного раствора (1 мл) и разбавляют водой до метки (см. примечание 2).

Измеряют оптическую плотность при длине волны 550 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г в 20 мл серной кислоты (1 : 4) и продолжают анализ, как описано на стр. 57, кончая ссылкой на стр. 19. После того как при упаривании раствора, полученного после отделения титана, появятся белые пары серной кислоты, продолжают упаривать раствор до тех пор, пока не останется 1—2 мл, затем охлаждают и добавляют 5 мл воды.

Если раствор не обесцвечивается, вводят около 2 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют упаривание. Если раствор обесцветился, его разбавляют водой приблизительно до 10 мл (см. примечание 3), фильтруют через фильтр диаметром 9 см из бумаги ватман № 40 в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Эта операция позволяет отделить основной сульфат алюминия.

Переносят в мерную колбу емкостью 50 мл аликвотную часть раствора, содержащую не более 0,15 мг магния. Например, при анализе пробы, содержащей менее 0,05% магния, отбирают 25 мл раствора; если содержание магния в пробе превышает 0,05%, берут пропорционально меньшую аликвотную часть (во всех случаях аликвотная часть холостого раствора разбавляется водой до 25 мл). Добавляют 1 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание магния находят по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,003% при содержании магния в пробе 0,05%.

Примечания. 1. Этот раствор стабилен в течение 5 дней. Для каждой новой партии реагента строят новый калибровочный график.

2. На оптическую плотность этого раствора колебания температуры влияют не так сильно, как на оптическую плотность раствора, анализируемого в методе, описанном на стр. 56.

3. Если в пробе более 0,02% хрома, добавляют небольшой избыток (приблизительно 1 мл) 1%-ного раствора железа (II), например растворив железную проволоку в соляной кислоте (1 : 1). Это гарантирует перевод хрома в трехвалентное состояние. В последующих операциях железо выполняет роль носителя. Избыток железа окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, кипятят раствор, охлаждают и фильтруют. (От введения небольшого избытка раствора аммиака раствор становится щелочным.) К фильтрату добавляют 10 мл раствора щелочи, кипятят 20 мин для удаления избыточного аммиака и слегка охлаждают. Фильтруют раствор и промывают осадок 0,04%-ным раствором щелочи. Растворяют осадок гидроокиси магния в 20 мл 0,1 н. серной кислоты, переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и отбирают аликвотную часть.

МАРГАНЕЦ

Методы определения марганца в титане и его сплавах аналогичны методам определения этого элемента в сталях. Для определения марганца в титане был предложен объемный метод⁶⁰, основанный на окислении марганца персульфатом аммония с добавкой нитрата серебра и титровании образующегося иона перманганата стандартным раствором арсенита натрия. В присутствии большого количества титана стехиометрия этой реакции зависит от содержания марганца. Поэтому титрование лучше проводить стандартными растворами соли Мора с добавкой перманганата калия⁶¹.

Ниже (см. стр. 60) описан наиболее удобный фотометрический метод определения марганца в титане и его сплавах, в основу которого положена реакция образования перманганата при окислении ионов марганца (II) иодатом калия в кислом растворе⁶².

Реакцию проводят в горячем растворе, содержащем азотную и серную кислоты. В разбавленном сернокислом растворе (1 : 9) реак-

ция протекает с большой скоростью и гидролиз солей титана не происходит. Небольшие колебания кислотности и количества периодата не оказывают большого влияния на оптическую плотность раствора. Максимум оптического поглощения для иона перманганата наблюдается при 525 мμ, а окраска устойчива в течение длительного времени. Для введения поправки на оптическое поглощение присутствующими окрашенными ионами, в частности медью, никелем, кобальтом, хромом и железом, готовят компенсирующий раствор, восстанавливая перманганат в анализируемом растворе несколькими каплями слабого раствора нитрита натрия, а затем измеряют оптическую плотность этого раствора. Если в растворе присутствует хром, количество добавляемого нитрита должно быть минимальным, чтобы избежать восстановления бихромата. Оптическую плотность можно измерять также при длине волны 575 мμ, при которой влияние бихромата сводится к минимуму⁶³.

Фотометрический метод, описанный ниже, предназначен главным образом для анализа проб, содержащих 0,1—4% марганца. Для определения больших количеств марганца рекомендуется метод, описанный на стр. 61. Нижний предел применимости метода можно расширить до 0,01%, если брать большие навески проб и большие кюветы. При анализе проб, содержащих менее 0,01% марганца, в качестве катализаторов процесса окисления применяются платиновая сетка или нитрат серебра⁶⁴.

Фотометрический метод определения менее 4% марганца

Реактивы

Иодат калия, 5%-ный раствор. Растворяют 20 г иодата калия в 400 мл азотной кислоты (1 : 4).

Стандартный раствор марганца. Растворяют 0,280 г высококачественного марганца (свободного от поверхностной окисной пленки) в 60 мл серной кислоты (1 : 4), охлаждают раствор и разбавляют до 1 л.

В 1 мл полученного раствора содержится 0,28 мг марганца.

Построение калибровочного графика. В шесть стаканов наливают по 40 мл серной кислоты (1 : 4), добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 мл стандартного раствора марганца, раствор в шестом стакане используют для холостого анализа. Разбавляют растворы водой до объема 60 мл, добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения и добавляют 10 мл 5%-ного раствора иодата калия. Продолжают кипятить до проявления окраски перманганата, кипятят еще 2—3 мин и охлаждают до комнатной температуры.

Переливают растворы в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют воду до метки. Измеряют оптическую плотность при длине волны 525 мμ в кювете с толщиной слоя 1 см (см. примечание 1). По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,2 г (см. примечание 2) в смеси, состоящей из 40 мл серной кислоты (1 : 4) и 1 мл борофтористоводородной кислоты, затем окисляют раствор, добавляя по каплям небольшой избыток концентрированной азотной кислоты, кипятят 2—3 мин и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание марганца находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,03% при содержании марганца в пробе 2%.

Примечания. 1. Если в растворе присутствуют окрашенные ионы, компенсирующий раствор можно приготовить восстановлением перманганата в части анализируемого раствора несколькими каплями 2%-ного раствора нитрита натрия.

2. Указанная методика пригодна для анализа проб, содержащих 0,1—0,75% марганца. Если содержание марганца превышает 0,75%, раствор, полученный после растворения пробы и окисленный азотной кислотой, разбавляют до 100 мл. Переносят в стакан аликвотную часть, устанавливают такую кислотность раствора, чтобы объем серной кислоты (1 : 4) был эквивалентен объему кислоты, добавленной при построении калибровочного графика. Затем добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Дифференциальный фотометрический метод определения более 4% марганца

Реактивы

Хромовая смесь. Растворяют 4 г трехоксида хрома в 100 мл серной кислоты (4 : 1).

Приготовление шкалы стандартов. В четыре конические колбы наливают 5,0; 5,5; 6,0 и 6,5 мл стандартного раствора марганца (см. стр. 60), добавляют по 20 мл воды и по 35 мл серной кислоты (1 : 4). Приготовленные растворы применяют на соответствующих стадиях анализа.

Ход определения (см. примечание 1). Помещают пробу (см. примечание 2) в коническую колбу, добавляют 75 мл серной кислоты (1 : 4) и осторожно нагревают для ускорения растворения пробы. Раствор окисляют, добавляя по каплям небольшой избыток концентрированной азотной кислоты, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота и охлаждают до комнатной температуры. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и доливают воду до метки. Переносят в коническую колбу 25 мл раствора и вводят 35 мл серной кислоты (1 : 4).

К этому раствору и к каждому из четырех калибровочных растворов добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают растворы до кипения и добавляют 10 мл 5%-ного раствора иодата калия. Продолжают кипятить растворы до появления характерной окраски перманганата, кипятят еще 2—3 мин и охлаждают до комнатной температуры. Переливают растворы в мерные колбы емкостью 100 мл и разбавляют каждый раствор водой почти до метки.

Дают растворам отстояться в течение 15 мин при 20 °С и доливают воду до метки.

Ополаскивают две кюветы с толщиной слоя 2 см, предварительно вымытые хромовой смесью, помеченные «Для раствора сравнения» и «Для анализируемого раствора», водой, затем дважды этиловым спиртом и один раз диэтиловым эфиром (см. примечание 3). После того как кюветы обсохнут, протирают их внешнюю поверхность замшей.

Для определения холостого отсчета кюветы заполняют обе кюветы 5 мл раствора сравнения (раствор реактивов) и измеряют оптические плотности обоих растворов относительно друг друга при длине волны 525 нм.

Повторяют измерения с минутным интервалом до тех пор, пока отсчет не станет постоянным. Полученную поправку вносят во все последующие определения оптических плотностей.

Заполняя последовательно кювету для анализируемого раствора калибровочными растворами и в заключение анализируемым раствором, определяют оптические плотности относительно 5 мл раствора сравнения.

Строят график зависимости оптической плотности от содержания марганца (в мг на 100 мл раствора) и определяют содержание марганца в пробе.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании марганца в пробе 10%.

Примечания. 1. Этот метод отличается от дифференциального фотометрического метода определения титана (см. стр. 99) тем, что для каждой партии проб следует готовить лишь небольшое количество стандартных растворов. Отпадает необходимость жестко поддерживать постоянную температуру, поскольку температура всех анализируемых, калибровочных и других растворов при измерении одинакова.

2. Навеска пробы должна содержать около 32 мг марганца (например, при анализе проб, содержащих 16% марганца, навеска составляет 0,2 г).

3. Чистота поверхности кюветы имеет большое значение. Поэтому проводится повторное определение холостого отсчета кюветы. Лучше, если эти кюветы применяются только для данного анализа.

Рекомендуется проводить измерения на спектрофотометре «Уникам SP 500».

ВЛАГА

Описанный в данном разделе метод определения влаги применяют обычно для анализа проб титановой губки и титановых гранул.

Влагу экстрагируют из пробы и отгоняют со смесью метилового спирта и ксилола. Воду в дистилляте определяют титрованием реактивом Фишера⁶⁵⁻⁶⁷.

Аппаратура и реактивы

Дистилляционный прибор (рис. 5).

Детали прибора соединяются стеклянными шлифами.

Метилловый спирт.

Ксилол.

Пиридин.

Эти реактивы должны быть максимально обезвожены. Если необходимо, их обезвоживают дегидратирующим агентом, повторно дистиллируют и отбирают нужную фракцию.

Реактив Фишера. В бутылку емкостью 500 мл, закрытую пробкой с двумя трубками, одна из которых почти касается дна бутылки, помещают 158 г пиридина. Короткая трубка соединена с предохранительной трубкой, заполненной хлоридом кальция. Длинную трубку, соединенную гибким резиновым шлангом с сифоном, заполняют сернистым ангидридом. Помещают бутылку на весы и взвешивают. Пропускают через пиридин сернистый ангидрид до тех пор, пока привес не составит $40 \pm 0,5$ г, затем заменяют резиновую пробку на притертую стек-

лянную и дают раствору охладиться до комнатной температуры. Добавляют 500 мл метилового спирта, перемешивают и добавляют 89 г сублимированного иода. Заменяют стеклянную пробку на резиновую и перемешивают раствор до тех пор, пока иод полностью не растворится.

Титр раствора реактива Фишера должен быть не менее 5 мг воды/мл.

Определение титра реактива Фишера. Точно взвешивают 1 г воды в сухой мерной колбе емкостью 100 мл с притертой пробкой и доливают до метки метиловый спирт. Переносят 5 мл этого раствора в мерный цилиндр емкостью 25 мл с притертой пробкой и титруют реактивом Фишера до тех пор, пока желто-оранжевый цвет раствора не перейдет в коричневый. Так же титруют 5 мл метилового спирта, использованного для приготовления стандартного раствора воды,

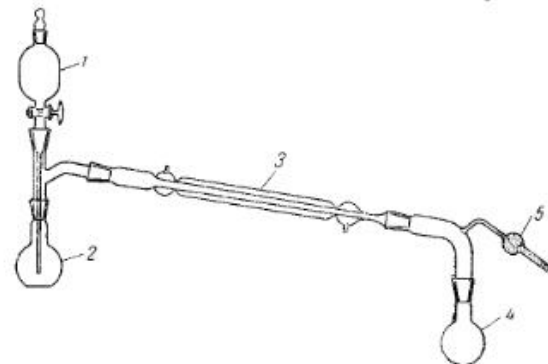


Рис. 5. Дистилляционный прибор для определения влаги:
1 — капельница; 2 — дистилляционная колба емкостью 100 мл; 3 — холодильник; 4 — сборник емкостью 100 мл; 5 — осушитель со свежеприготовленной пятиокисью фосфора.

и по разности объемов реактива, израсходованного на титрование в обоих случаях, рассчитывают титр реактива Фишера в мг воды/мл.

Определяют титр ежедневно.

Ход определения. Берут навеску пробы 20 г, помещают ее в дистилляционную колбу 2 (см. рис. 5), помещенную на песочную баню, и добавляют 25 мл смеси метилового спирта и ксилола в соотношении 2 : 3. Соединяют колбу с холодильником и отгоняют смесь досуха, а дистиллят собирают в колбе 4. Отъединяют колбу 4 и тотчас же титруют дистиллят реактивом Фишера во избежание попадания влаги из окружающей атмосферы.

Холостой опыт проводят с 25 мл смеси метилового спирта и ксилола (2 : 3). Рассчитывают содержание влаги, зная титр реактива Фишера.

Примечание. Решающее значение для анализа имеет отсутствие влаги в приборе. Поэтому все части прибора, в том числе колбы, должны быть вымыты метиловым спиртом, ополоснуты эфиром, высушены на воздушной бане при 105 °С и, если позволяют условия, охлаждены в токе сухого воздуха.

Все бюретки и пипетки должны быть снабжены хлоркальциевыми трубками.

МОЛИБДЕН

Для определения 0,002—5% молибдена рекомендуется прямой фотометрический метод, описанный на стр. 65. В основу метода положена реакция образования оранжево-красного комплекса мо-

либдена с тиоцианат-ионами в разбавленном сернокислом растворе. В качестве восстановителя используется хлорид олова (II) ⁶⁸.

Для повышения устойчивости окраски и чувствительности метода комплекс можно экстрагировать органическим экстрагентом (изопропиловым эфиром, изоамиловым спиртом или *n*-бутилацетатом). Кроме того, окраску можно усилить и стабилизировать, если применять растворители, полностью смешивающиеся с водой, например ацетон ⁶⁹, бутилцеллозоль или бутилкарбитол ⁷⁰. Раствор, полученный после растворения пробы, окисляют азотной кислотой, которую затем удаляют упариванием с серной кислотой (в противном случае результаты анализа будут занижены). Для полного развития окраски концентрация серной кислоты в растворе должна быть 1 : 20.

Увеличение содержания железа (III) в растворе до 0,5 мг значительно повышает оптическую плотность раствора, но, достигнув максимума, интенсивность окраски далее остается постоянной в присутствии до 5 мг железа. Обычно для полноты развития окраски в раствор добавляют раствор железо-аммонийных квасцов, содержащий 1 мг железа.

Небольшие отклонения концентрации тиоцианата калия или хлорида олова (II) незначительно влияют на интенсивность окраски. Развитие окраски раствора полностью заканчивается через 10 мин, затем оптическая плотность стабильна по крайней мере в течение 1 ч. Оптическая плотность комплекса несколько уменьшается с повышением температуры, но поскольку анализируемый раствор и раствор сравнения имеют одинаковую температуру, на результатах анализа этот эффект не сказывается.

Как показали контрольные опыты, содержание до 5% алюминия, кальция, хрома, магния, марганца, никеля, вольфрама, ванадия и цинка не оказывает заметного влияния на результаты определения молибдена при содержании его 0,2—2%. Медь мешает анализу, образуя коллоидную суспензию тиоцианата меди, но в присутствии аравийской камеди влияние меди (до 5%) ничтожно. Те количества кремния, которые обычно присутствуют в титане, не влияют на результат анализа. Если в пробе находятся большие количества кремния, с целью их отделения раствор после упаривания с серной кислотой фильтруют.

Для анализа проб, содержащих более 5% молибдена, рекомендуется дифференциальный фотометрический или весовой метод.

Весовой метод основан на отделении осадка молибдена с α -бензоинноксимом ^{71, 72}. Комплекс осаждают из холодного раствора серной кислоты (1 : 20), но допускаются и большие концентрации кислоты (1 : 4). Для предотвращения восстановления пентавалентного молибдена в раствор добавляют небольшой избыток брома. Для полного перевода хрома и ванадия соответственно в трех- и четырехвалентное состояние в раствор добавляют также соль Мора, так как эти элементы в более высоких валентных состояниях мешают анализу.

Осадок комплексного соединения молибдена с α -бензоинноксимом отфильтровывают, снимают с фильтра и переводят в трехокись молибдена прокаливанием при 500—525 °С. При более высоких температурах трехокись молибдена начинает улетучиваться ⁷³. В окиси молибдена может быть небольшое количество двуокиси титана в качестве примеси, на содержание которой вводится поправка.

Мешают анализу, переходя в осадок, ниобий, тантал, вольфрам, кремний и палладий. Эти элементы следует отделять до осаждения молибдена или определять в окиси с последующим внесением поправки.

Фотометрический метод определения до 5% молибдена

Реактивы

Железо-аммонийные квасцы. Растворяют 8,5 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в воде, добавляют 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до объема 1 л.

Хлорид олова (II). Растворяют 35 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно нагревают раствор для ускорения растворения, добавляют 30 мл воды и разбавляют до 100 мл соляной кислотой (1 : 1). Полученный раствор стабилен в течение 5 дней.

Стандартный раствор молибдена. Растворяют 1,500 г трехокси молибдена (высушенной при 350 °С в течение 2 ч) или 1,840 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 10 мл раствора аммиака (1 : 6) и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мг молибдена (см. примечание 1). Разбавляют 50 мл этого раствора до объема 500 мл.

В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг молибдена (теоретически).

Построение калибровочных графиков. Для анализа проб, содержащих 0,002—0,05% молибдена. В шесть стаканов емкостью по 250 мл помещают по 0,5 г высокочистого титана. Растворяют каждую навеску в 50 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревая для ускорения растворения титана. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры.

Разбавляют каждый раствор 25 мл воды, если необходимо, фильтруют, переливают в мерные колбы емкостью 50 мл и разбавляют до метки водой.

Переносят по 25 мл растворов в мерные колбы емкостью 100 мл и добавляют 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 и 1,25 мл стандартного раствора молибдена. Раствор в шестой колбе используют для холостого анализа. Растворы разбавляют до 50 мл водой, затем добавляют по 15 мл бутилкарбитола, 1 мл раствора сульфата железо-аммония, 5 мл 5%-ного раствора тиоцианата калия и по 5 мл раствора хлорида олова. Разбавляют раствор до метки водой и через 5 мин определяют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 4 см при 470 нм.

По результатам измерений строят калибровочный график.

Для анализа проб, содержащих 0,05—0,2% молибдена. Порядок работы тот же, что и при построении предыдущего графика, но в мерные колбы емкостью 100 мл добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора молибдена, а оптическую плотность измеряют в кюветах с толщиной слоя 1 см.

Для анализа проб, содержащих 0,2—2% молибдена. В стакан емкостью 250 мл помещают 0,25 г высокочистого титана, добавляют 40 мл серной кислоты (1 : 1) и осторожно нагревают для ускорения растворения титана. Окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Разбавляют раствор 50 мл воды, если необходимо, фильтруют, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

В шесть мерных колб емкостью 100 мл помещают по 25 мл приготовленного раствора, добавляют по 15 мл серной кислоты (1 : 4), затем соответственно 1,0;

2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора молибдена. Раствор в шестой колбе используют в качестве холостого.

Далее продолжают, как при построении первого графика, но для определения применяют кювету с толщиной слоя 1 см.

Для анализа проб, содержащих 2—5% молибдена. Порядок работы тот же, что и при построении предыдущего графика, кончая словами: «переливают в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки».

В шесть мерных колб емкостью 100 мл помещают по 10 мл полученного раствора, добавляют по 20 мл серной кислоты (1 : 4), затем 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора молибдена. Раствор в шестой колбе используют для холостого анализа. Далее продолжают, как при построении первого графика, но определение проводят в кювете с толщиной слоя 1 см.

Ход определения. В зависимости от содержания молибдена в пробе, соблюдаются следующие условия анализа:

Содержание молибдена, %	0,002—0,05	0,05—0,2	0,2—2	2—5
Навеска, г	0,5	0,5	0,1	0,1
Серная кислота (1:4), мл				
первое добавление	50	50	40	40
второе добавление	—	—	15	20
Емкость первой мерной колбы, мл	50	50	100	100
Аликвотная часть, мл	25	25	25	10

Растворяют навеску пробы в серной кислоте, осторожно нагревая для ускорения растворения пробы. Если в пробе присутствует кремний, ее переносят в маленькую платиновую чашку и добавляют 2—3 капли фтористоводородной кислоты. Приливая по каплям небольшой избыток концентрированной азотной кислоты, окисляют раствор, упаривают его до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют 25 мл воды, если необходимо, фильтруют раствор, переливают его в мерную колбу и разбавляют водой до метки.

Переносят аликвотную часть в мерную колбу емкостью 100 мл, вводят, если необходимо, серную кислоту, доливают воду до объема 50 мл, 15 мл бутилкарбитаола и продолжают, как при построении соответствующего калибровочного графика (см. примечание 2).

Содержание молибдена находят по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,005% и 0,02% при содержании молибдена, соответственно, 0,1% и 1%.

Примечания. 1. Проверяют содержание молибдена в 50 мл раствора весовым методом (см. стр. 68) и вводят необходимую поправку.

2. В присутствии меди после добавления раствора сульфата железо-аммония вводят 5 мл 2%-ного раствора арабийской камеди. При этом метод становится применимым для анализа проб, содержащих до 5% меди и 2—5% молибдена, до 2% меди и 0,2—2% молибдена и до 0,2% меди при меньшем содержании молибдена.

Дифференциальный фотометрический метод определения 5—30% молибдена

Построение калибровочного графика (см. примечание 1). Навеску высокочистого титана 0,1 г помещают в стакан емкостью 250 мл, растворяют в 15 мл серной кислоты (1 : 1), окисляют раствор небольшим избытком концентрирован-

ной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают раствор до комнатной температуры. Разбавляют раствор 50 мл воды, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл и добавляют воду до метки. В пять мерных колб емкостью 100 мл переносят по 10 мл раствора, добавляют соответственно 5,0; 5,5; 6,0; 6,5 и 7,0 мл стандартного раствора молибдена, 25 мл серной кислоты (1 : 4), по 15 мл бутилкарбитаола, по 1 мл раствора сульфата железо-аммония, по 5 мл 5%-ного раствора тиоцианата калия и по 5 мл раствора хлорида олова (II). Разбавляют растворы водой почти до метки, дают отстояться в течение 5 мин при температуре приблизительно 20 °С и добавляют воду до метки.

Ополаскивают водой две кюветы с толщиной слоя 2 см, предварительно вымытые хромовой смесью (см. стр. 61), помеченные «для раствора сравнения» и «для анализируемого раствора», затем ополаскивают дважды этиловым спиртом и один раз диэтиловым эфиром. После того как кюветы просохнут, протирают их внешние поверхности замшей. Заполняют кюветы 5 мл раствора сравнения (раствор реактивов) и определяют холостой отсчет кюветы, измеряя оптические плотности растворов относительно друг друга при длине волны 470 мμ. Повторяют определения через минутные интервалы до тех пор, пока показания не станут постоянными.

Во всех последующих определениях оптической плотности вносят полученную при холостом измерении поправку.

Заполняя последовательно кювету для анализируемого раствора остальными стандартными растворами, определяют оптическую плотность каждого раствора относительно 5 мл раствора сравнения.

Строят график зависимости оптической плотности от содержания молибдена, выраженного в мг на 100 мл раствора.

Для каждой партии проб строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,1 г (см. примечание 2) в 15 мл серной кислоты (1 : 1), окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают до комнатной температуры. Разбавляют раствор 50 мл воды, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл и доливают воду до метки. Пипеткой переносят в мерную колбу емкостью 100 мл 10 мл раствора и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика, кончая словами: «Разбавляют растворы водой почти до метки, дают отстояться в течение 5 мин при температуре приблизительно 20 °С и добавляют воду до метки». Измеряют оптическую плотность раствора относительно 5 мл раствора сравнения, как при построении калибровочного графика.

Содержание молибдена находят по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,08% при содержании молибдена в пробе 10%.

Примечания. 1. Если содержание молибдена в стандартном растворе равно теоретическому, то содержание его 0,5—0,7 мг соответствует 12,5—17,5% в пересчете на навеску пробы 0,1 г.

2. При анализе сплавов, содержащих приблизительно 15% молибдена, берут навеску 0,1 г, а при содержании молибдена ниже или выше — пропорционально большую навеску или аликвотную часть. Если взята большая аликвотная часть, кислотность надо регулировать так, чтобы в конечных 100 мл раствора содержалось 25—26 мг серной кислоты (1 : 4).

Весовой метод

Реактивы

α-Бензоинноксим. Растворяют 10 г реагента в 500 мл этилового спирта. Для приготовления водного раствора к 1 л серной кислоты (1 : 100) добавляют 30 мл полученного раствора *α*-бензоинноксима.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г (см. примечание 1) растворяют в 50 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревая для ускорения растворения. Добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту, упаривают раствор до появления паров серной кислоты, затем охлаждают и доливают воду до объема 100 мл. Если раствор не прозрачен, фильтруют его через фильтр из бумаги ватман № 540 и промывают фильтр серной кислотой (1 : 40). Фильтрат разбавляют водой до объема 250 мл.

Добавляют 0,5 г сульфата железо-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ охлаждают раствор до 5—10 °С и перемешивают. Приливают, перемешивая, раствор *α*-бензоинноксима (см. примечание 2) и бромную воду в количестве, достаточном для того, чтобы получить четкую желтую окраску раствора; после этого доливают еще 5 мл раствора *α*-бензоинноксима. Помещают в раствор около 20 мг бумажной пульпы, приготовленной из обеззоленных фильтров, перемешивают, дают отстояться в течение 10 мин при 5—10 °С и фильтруют холодный раствор через фильтр из бумаги ватман № 41. Осадок промывают водным раствором *α*-бензоинноксима при 5—10 °С.

Фильтр с осадком переносят в кварцевый тигель или небольшую платиновую чашку, высушивают, обугливают, соблюдая все необходимые меры предосторожности, и прокалывают при 500 °С не менее 30 мин, затем охлаждают и взвешивают.

Переносят прокаленный осадок трехокси молибдена, содержащий примеси, в стакан и добавляют 25 мл раствора аммиака (1 : 25). Осторожно кипятят для ускорения растворения трехокси молибдена, охлаждают раствор и фильтруют его через фильтр диаметром 9 см из бумаги ватман № 540. Промывают осадок, состоящий в основном из двуокиси титана, теплым раствором аммиака (1 : 25), прокалывают в том же тигле или чашке, соблюдая обычные меры предосторожности, охлаждают и снова взвешивают.

По разности результатов двух взвешиваний находят содержание трехокси молибдена в пробе.

Воспроизводимость метода 0,08% при содержании молибдена в пробе 10%.

Примечания. 1. Указанная методика растворения применима для проб, содержащих 5—10% молибдена. Пробы, содержащие более 6% молибдена, трудно растворимы в серной кислоте (1 : 4). Эти пробы можно растворять в серной кислоте (1 : 1) или в смеси серной (1 : 1) и концентрированной азотной кислот.

Кроме того, можно проводить растворение следующим образом. Помещают пробу в платиновую чашку и добавляют по каплям 10 мл фтористоводородной кислоты (1 : 3). После растворения пробы окисляют раствор, приливая по каплям небольшой избыток азотной кислоты (1 : 1), охлаждают, вводят 20 мл серной кислоты (1 : 1), упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают.

Разбавляют раствор до объема 100 мл и продолжают, как описано в методике.

2. На каждые 10 мг молибдена добавляют 5 мл раствора *α*-бензоинноксима и 10 мл избытка этого реагента.

НИКЕЛЬ

Для определения более 0,5% никеля применяют весовой метод, описанный на стр. 70. При добавлении спиртового раствора диметилглиоксима к теплomu раствору, содержащему никель и небольшое количество цитрата аммония, осаждается пурпурно-красный диметилглиоксимат никеля⁷⁴. Добавка цитрат-иона подавляет мешающее влияние титана, алюминия и хрома, которые в отсутствие цитрат-иона переходят в осадок в виде гидроокисей.

Медь и кобальт в малых количествах не влияют на результаты анализа, большие концентрации этих элементов замедляют осаждение комплексного соединения никеля и вызывают повышенный расход реагента. Железо (II) также реагирует с диметилглиоксимом, но вредное влияние железа легко устраняют окислением железа до трехвалентного состояния. Палладий также образует с диметилглиоксимом осадок в слабых или слабоаммиачных растворах.

В связи с тем, что осадок диметилглиоксимата никеля очень объемист, навеску пробы необходимо ограничивать так, чтобы количество никеля в растворе не превышало 50 мг, в противном случае возникают трудности при промывке осадка.

Вместо весового метода для определения содержания никеля в осадке можно использовать объемный метод, описанный на стр. 70. В этом методе диметилглиоксимат никеля растворяют в азотной кислоте, а никель затем определяют в аммиачном растворе комплексометрическим титрованием с использованием мурексид⁷⁵ в качестве индикатора.

Присутствие большого количества аммонийных солей мешает определению, поэтому кислый раствор, полученный после растворения осадка, упаривают почти досуха.

Для определения менее 0,5% никеля рекомендуется фотометрический метод, описанный на стр. 71. В основу этого метода положена реакция образования винно-красного комплексного соединения при добавлении диметилглиоксима к аммиачному раствору никельевой соли в присутствии брома⁷⁶. Вместо брома можно использовать и другие окислители, в том числе иод⁷⁷ и персульфат калия⁷⁸. Для предотвращения гидролиза солей титана в раствор добавляют цитрат-ион.

Небольшие колебания количества брома или диметилглиоксима не оказывают значительного влияния на интенсивность окраски раствора. Оптическая плотность никелевого комплекса становится максимальной через 5 мин и сохраняет устойчивость по крайней мере 20 мин.

Медь и кобальт также образуют с диметилглиоксимом окрашенные соединения, но влияние небольших количеств этих элементов незначительно.

Весовой метод

Реактивы

Диметилглиоксим. Растворяют 1 г этого реактива в 100 мл теплого этилового спирта.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г (см. примечание 1) в смеси, состоящей из 40 мл серной (1 : 4) и 0,5 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения пробы. Окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, затем кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота и охлаждают до комнатной температуры. Разбавляют водой до объема 150 мл и приливают 25 мл 30%-ного раствора лимонной кислоты, нейтрализуют аммиаком по лакмусовой бумаге, вводят еще 2 мл аммиачного раствора и нагревают до 60 °С. Если необходимо, раствор фильтруют. К теплому прозрачному раствору добавляют диметилглиоксим (см. примечание 2), в течение 30 мин поддерживают температуру раствора 60 °С и охлаждают. Фильтруют раствор через предварительно взвешенный пористый стеклянный фильтр № 3 и промывают осадок теплой водой (см. примечание 3). Высушивают фильтр с осадком при 105 °С 1 ч и взвешивают.

Воспроизводимость метода 0,04% при содержании никеля в пробе 2%.

Примечания. 1. Указанную навеску берут при анализе проб, содержащих 2—5% никеля. При меньшем содержании никеля берут навеску пробы, равную 1 г, и удваивают количество добавляемого 30%-ного раствора лимонной кислоты.

2. На каждые 10 мг никеля добавляют 5 мл раствора диметилглиоксима и, кроме того, еще 10 мл избытка реагента.

3. Проверяют фильтрат на полноту осаждения никеля и добавляют еще 5 мл диметилглиоксима.

Объемный метод

Реактивы

Стандартный раствор никеля. Растворяют 0,5 г высокочистого никеля в 25 мл азотной кислоты (1 : 1), охлаждают и разбавляют водой до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мг никеля.

Комплексон III. Растворяют в воде 6,2 г комплексона III, разбавляют водой до 1 л. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору никеля. Для этого к 25 мл стандартного раствора никеля добавляют 150 мл воды и 0,1 г винной кислоты. Нейтрализуют раствор аммиаком (1 : 5) по лакмусовой бумаге, добавляют избыток раствора аммиака 5 мл и титруют комплексоном III в присутствии мурексда (0,2 г) до появления пурпурной окраски.

Мурексид. Растирают 0,2 г реактива со 100 г хлорида натрия.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г (см. примечание) помещают в стакан, добавляют 40 мл серной кислоты (1 : 4), 0,5 мл бромфтористоводородной кислоты и осторожно нагревают для ускорения растворения. Продолжают анализ, как описано выше, кончая словами: «в течение 30 мин поддерживают температуру раствора

60 °С охлаждают». Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 541 и промывают осадок раствором аммиака (1 : 50).

Растворяют осадок на фильтре, сливая раствор в конический стакан емкостью 500 мл, горячей азотной кислотой (1 : 1) порциями по 10 мл, промывают фильтр горячей водой, упаривают фильтрат до объема 1 мл и охлаждают. Разбавляют до объема 150 мл, добавляют 0,1 г винной кислоты и продолжают, как при установлении титра раствора комплексона III.

Воспроизводимость метода 0,04% при содержании никеля в пробе 2%.

Примечание. Указанную навеску берут при анализе проб, содержащих 0,5—2,5% никеля. Если содержание никеля превышает 2,5%, навеска пробы пропорционально уменьшается.

Фотометрический метод

Реактивы

Бромированный раствор диметилглиоксима. Растворяют 0,5 г диметилглиоксима в 100 мл этилового спирта. К 100 мл раствора добавляют 1 мл серной кислоты (1 : 1) и 5 мл насыщенной бромной воды; если необходимо, добавляют бром.

Стандартный раствор никеля. Растворяют 0,5 г высокочистого никеля в 25 мл азотной кислоты (1 : 1), охлаждают раствор, разбавляют водой до 50 мл, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до 1 л. Разбавляют 10 мл этого раствора водой до 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг никеля.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 50 мл помещают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мл стандартного раствора никеля и разбавляют водой примерно до 15 мл. В шестую такую же мерную колбу наливают 15 мл воды (для холостого анализа).

Приливают по 10 мл серной кислоты (1 : 4) и 5 мл 30%-ного раствора лимонной кислоты. Нейтрализуют аммиаком (по лакмусовой бумаге), добавляют избыток раствора аммиака 5 мл и охлаждают до комнатной температуры. Вводят 5 мл насыщенной бромной воды, дают растворам отстояться в течение 5 мин, затем приливают 2 мл бромированного раствора диметилглиоксима. Разбавляют растворы водой до метки и дают им отстояться 5 мин.

Измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 440 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,4 г в смеси, состоящей из 40 мл серной (1 : 4) и 1 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения пробы и доливая воду для поддержания постоянного уровня раствора. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота и охлаждают. Если необходимо, фильтруют раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, приливают 5 мл 30%-ного раствора лимонной кислоты и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика (см. примечание).

Содержание никеля в пробе находят по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,002% при содержании никеля 0,05%.

Примечание. Этот метод применим для определения 0,01—10% никеля. Если содержание никеля превышает 0,1%, применяют кювету с толщиной слоя 1 см. Кроме того, рекомендуется уменьшить аликвотную часть раствора. Калибровочный график строят с учетом указанных выше изменений.

АЗОТ

Определение азота основано на реакции восстановления водородом до аммиака нитридного азота в момент его образования. Аммиак нейтрализуется избытком кислоты, использованной для растворения пробы. Впоследствии при обработке анализируемого раствора избытком гидроксида натрия выделяется свободный аммиак, который отделяют дистилляцией с паром.

В объемном методе, описанном на стр. 73, аммиачный дистиллят собирают в колбе с разбавленным раствором борной кислоты и титруют стандартным раствором соляной кислоты в присутствии метилового красного⁷⁹. Зеленая окраска щелочного раствора становится сначала серой, а в конечной точке — фиолетовой. Метод рекомендуется для определения азота в пробах, содержащих более 0,02% азота.

Фотометрический метод (см. стр. 75) более чувствителен, чем объемный метод, и предназначен для анализа проб, содержащих меньшие количества азота (до $1 \cdot 10^{-3}\%$). В основу метода положена реакция взаимодействия аммиака с фенолятом натрия в присутствии гипохлорита натрия. В результате реакции образуется ярко-синее комплексное соединение^{80, 81}. Вероятно, реакция протекает через образование *n*-аминофенола с последующим превращением этого соединения в галогенпроизводное хинонимина и, наконец, в соединение индофенольного типа. Максимальная оптическая плотность комплекса наблюдается при 625 нм. При 25 °С полное развитие окраски заканчивается за 45 мин; она стабильна в течение 2 ч. При более низких температурах окраска слабее. Незначительные изменения количества добавляемого фенолята натрия или гипохлорита натрия мало влияют на оптическую плотность.

В обоих методах необходимо соблюдать специальные меры предосторожности.

Холостые определения следует проводить параллельно с основными определениями. Все реактивы надо выбирать так, чтобы результат холостого определения был гораздо ниже того количества азота, которое требуется определить. Хотя это условие для аналитической работы является обычным, в данных методах оно приобретает особое значение, так как затруднительно правильно оценить полное содержание азота при холостом определении, особенно в реагентах, используемых для растворения пробы.

Серная кислота, применяемая в этом методе, может содержать азот в форме, не определяемой при холостом анализе. Например, если присутствует нитрат, то при холостом определении он не восстанавливается до аммиака, а в процессе определения азота он восстанавливается, что завышает результаты анализа. В таких случаях сер-

ную кислоту необходимо упарить до появления паров, охладить, разбавить 5 мл воды для разложения стойких соединений нитросерной кислоты и затем снова упарить до появления паров серной кислоты. После этого охлажденную серную кислоту можно использовать в качестве растворителя.

Есть еще два способа преодоления указанных трудностей: во-первых, применение для холостого определения металла, не содержащего азота, а во-вторых, использование различных навесок проб при постоянном объеме растворителя. Но любой из этих способов значительно усложняет анализ. В том случае, когда общее содержание азота в растворителе не определяется, ошибкой можно пренебречь, особенно в тех случаях, когда содержание азота в пробе сравнительно велико, а результат холостого анализа невелик.

Все реактивы необходимо хранить в закрытых сосудах, предназначенных специально для этой цели. Если наблюдается тенденция к увеличению результата холостого анализа выше допустимого, для этого анализа следует взять свежие реактивы.

Желательно, чтобы комната, в которой выполняют этот анализ, находилась вне основной лаборатории. Воздух помещения не должен содержать аммиак и другие азотсодержащие пары.

Удаление смазки и промывка пробы (см. стр. 14) имеют особое значение.

Во избежание получения завышенных результатов вследствие побочных процессов при отборе пробы на станке лучше отбирать тонкие кусочки твердого материала, приготовленные ручной распиловкой. Это особенно важно для анализа проб, содержащих менее 0,02% азота.

Объемный метод определения более 0,02% азота

Аппаратура и реактивы

Полумикродистилляционный прибор (рис. 6).

Все соединения должны быть выполнены из полиэтиленовых шлангов или трубок.

Вода свежедистиллированная. Необходимо прилагать максимум усилий, чтобы избежать загрязнения воды.

Серная кислота, концентрированная, не содержащая азота.

Метилловый красный. Растворяют 0,3 г метилового красного и 0,2 г метиленовой синей в 250 мл этилового спирта (9 : 1).

Стандартный раствор хлорида аммония. Растворяют 0,382 г хлорида аммония в воде и разбавляют водой до объема 1 л. Переносят 100 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 0,04 мг азота.

Соляная кислота, 0,002 н. раствор. Разбавляют 10,0 мл 0,1 н. соляной кислоты до 500 мл. Определяют титр раствора по азоту. Для этого отбирают 5 мл стандартного раствора хлорида аммония и выполняют все операции, необходимые при анализе пробы. На титрование должно быть израсходовано приблизительно 8 мл 0,002 н. соляной кислоты.

Ход определения. Навеску пробы 0,4 г помещают в стакан емкостью 50 мл и растворяют в смеси 10 мл серной (1 : 9) и 1 мл борфтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для уско-

рения растворения. Окисляют раствор 10 каплями перекиси водорода (этого количества достаточно для получения прозрачного оранжевого раствора). Осторожно кипятят раствор несколько минут, затем охлаждают.

Собирают прибор, как показано на рис. 6. Помещают 5 мл предварительно прокипяченного 5%-ного раствора гидроксида натрия в пробирку 5, а в склянку Арнольда 10 — несколько миллилитров 0,2%-ного раствора борной кислоты. Пропускают через прибор пар

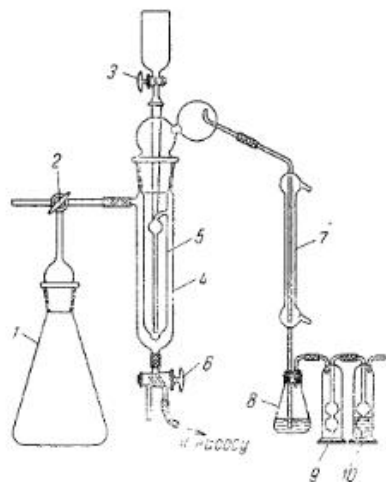


Рис. 6. Полумикродистилляционный прибор для определения азота:

1 — колба с водой; 2, 3, 6 — краны; 4 — внешний сосуд; 5 — пробирка; 7 — холодильник; 8 — сборник дистиллята; 9, 10 — склянки Арнольда.

из колбы 1 до тех пор, пока в колбе 8 не соберется 15 мл дистиллята, нейтрального в присутствии метилового красного.

Раствор в колбе 8 заменяют 5 мл 0,2%-ного раствора борной кислоты. Убедившись, что холодильник 7 находится гораздо ниже уровня раствора в колбе 8, открывают краны 2 и 6 на атмосферу и через воронку с краном 3 вводят 10 мл предварительно прокипяченного 35%-ного раствора гидроксида натрия. Промывают воронку 4 мл воды и вливают анализируемый раствор.

Закрывают кран 6, поворачивают кран 2, соединяя колбу 1 с аппаратурой, и отгоняют пар до тех пор, пока в колбе 8 не соберется около 20 мл дистиллята. Заменяют колбу 8 другой такой же колбой, содержащей раствор борной кислоты, и продолжают дистилляцию. Титруют каждый дистиллят 0,002 н. соляной кислотой (см. примечание) и рассчитывают содержание азота в пробе, зная титр соляной кислоты по азоту.

Поворачивают кран 2, соединяя аппаратуру с атмосферой, отсасывают грушей раствор из пробирки 5 и промывают ее водой. Прибор готов к следующему определению.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании азота в пробе 0,02%.

Примечание. На титрование второго дистиллята редко расходуется больше 0,02 мл кислоты. Если этот объем превышен, дистилляцию повторяют третий раз.

Фотометрический метод определения 0,001—0,02% азота

Аппаратура

Схема прибора та же, что на рис. 6, но колба 8 для сбора дистиллята заменяется калиброванным цилиндром емкостью 50 мл, соединенным с отводной трубкой коническим шлифом. В склянках Арнольда необходимость отпадает.

Фенолят натрия. Растворяют 65,2 г фенола в этиловом спирте, добавляют 18,5 мл ацетона и доводят объем раствора этиловым спиртом до 100 мл. Раствор стабилен в течение нескольких дней при температуре ниже 10 °С.

Растворяют 27 г гидроксида натрия в воде и разбавляют раствор водой до 100 мл.

Фенолят натрия приготавливают непосредственно перед использованием, смешивая по 10 мл обоих растворов и разбавляя водой до 50 мл. Реактив хранят при 10 °С; он стабилен только в течение 2 ч.

Гипохлорит натрия, содержащий 0,9% хлора. Разбавляют водой обычный лабораторный реактив и получают раствор, содержащий $0,9 \pm 0,05\%$ хлора (см. примечание 1).

Этот реактив стабилен в течение 5 дней.

Стандартный раствор хлорида аммония. Растворяют 0,382 г хлорида аммония в воде и разбавляют раствор до объема 1 л. Отбирают 25 мл этого раствора и разбавляют водой до 250 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01% азота.

Построение калибровочного графика. Собирают прибор по схеме, изображенной на рис. 6. В пробирку 5 помещают 5 мл предварительно прокипяченного 5%-ного раствора гидроксида натрия и пропускают через прибор пар из колбы 1 до тех пор, пока дистиллят (43 мл), обработанный фенолятом натрия и раствором гипохлорита натрия (см. ниже), не будет иметь постоянную оптическую плотность, не превышающую 0,04 при 625 мμ в кювете с толщиной слоя 1 см (см. примечание 2). Устанавливают калиброванный цилиндр 8 емкостью 50 мл под холодильник 7, поворачивают краны 2 и 6, соединяя прибор с атмосферой, и через трубку с краном 3 вводят 10 мл предварительно прокипяченного 35%-ного раствора едкого натра. Промывают воронку 4 мл воды и вводят 0,8 мл стандартного раствора хлорида аммония. Закрывают кран 6, переключают кран 2, соединяя его с аппаратурой, и отгоняют пар до тех пор, пока объем дистиллята в сборнике не составит 43 мл (см. примечание 3). Приливают 4 мл фенолята натрия и затем 3 мл раствора гипохлорита натрия. После добавления каждого реактива перемешивают раствор. Закрывают цилиндр, помещают его на 45 мин на водяную баню с контролируемой температурой 25 ± 1 °С и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 625 мμ в кювете с толщиной слоя 1 см.

Повторяют определение с 2,4; 4,0; 5,6; 7,2 и 8,0 мл стандартного раствора хлорида аммония.

По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения (см. примечание 4). Навеску пробы 0,4 г (см. примечание 5) растворяют, как описано при построении калибровочного графика.

Добавляют раствор, полученный после растворения пробы, к 10 мл предварительно прокипяченного 35%-ного раствора гидроксида натрия, находящимся в пробирке 5. Перекрывают кран 6, переключают кран 2 на соединение с аппаратурой и проводят ди-

стилляцию раствора с паром до тех пор, пока в мерном цилиндре не наберется 43 мл дистиллята (см. примечание 3).

Далее продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание азота находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,0008% при содержании азота в пробе 0,01%.

Примечания. 1. Для определения концентрации раствора гипохлорита натрия помещают 2 мл реактива, содержащего 10—14% хлора, в коническую колбу емкостью 250 мл, в которой находится 25 мл воды. Добавляют 5 мл ледяной уксусной кислоты и 2 г иодида калия, титруют выделившийся иод 0,1 н. раствором тиосульфата натрия.

Содержание хлора (x) в % вычисляют по формуле

$$x = V \cdot 0,1773$$

где V — объем 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование.

Приготавливают раствор гипохлорита натрия, содержащий 0,9% хлора, разбавляя 90/х мл раствора реактива до 100 мл. Периодически проверяют концентрацию реагента.

2. Эти холостые определения необходимо проводить немедленно после каждой серии определений, а также всегда после заполнения колбы 1 новой порцией воды.

3. Переключают кран 2 на атмосферу, отсасывают анализируемый раствор из пробирки 5 и промывают ее водой. После этого прибор готов к новому определению. Реагенты добавляют одновременно во все дистилляты.

4. Для каждой партии проб выполняют контрольный анализ с целью проверки калибровочного графика, используя 4 мл стандартного раствора хлорида аммония или стандарт.

5. При содержании азота менее 0,005% берут навеску пробы 0,8 г.

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

В этом разделе описаны два метода, предназначенные главным образом для определения кислорода. На стр. 77 описан метод вакуумного плавления^{83—85}; он применяется в основном для определения 0,0025—0,25% кислорода.

Определение проводится в вакуумированной системе. Проба попадает в расплавленную платину, находящуюся в графитовом тигле, кислород реагирует с углеродом, в результате чего образуется окись углерода и количественно выделяется водород. В этих условиях также выделяется азот, но не всегда количественно.

При последующем анализе газов методом дифференциального измерения давления сначала окись углерода переводят в двуокись, а изменение давления, сопутствующее вымораживанию двуокиси углерода в сосуде, охлаждаемом жидким азотом, используется для расчета содержания кислорода в пробе (водород впоследствии диффундирует в атмосферу через нагретую палладиевую осмотическую трубку).

Большое значение имеет количество гопкалита (активированной двуокиси марганца), который используется для окисления окиси углерода. Некоторые сорта гопкалита поглощают очень небольшие

количества водорода, что может вызвать значительную ошибку в определении кислорода (и водорода) при низких содержаниях в пробе. В этих случаях применяется другой метод анализа, например метод газовой хроматографии.

Как показывает опыт, вакуумный метод применим для анализа титана и его сплавов, содержащих до 12% олова, 5% алюминия и 15% молибдена. С простыми усовершенствованиями метод можно применить для определения кислорода и водорода в сплавах, содержащих марганец⁸⁶, большие количества алюминия, хром, медь и ванадий.

Химический метод, описанный на стр. 81, требует сравнительно недорогого оборудования и особенно удобен в тех случаях, когда необходимо проводить разовые, несистематические определения кислорода. В отличие от полумикровакуумного метода с расплавлением пробы он не может быть использован для одновременного определения водорода⁸⁷.

Твердую пробу смешивают с графитом и хлорируют при 800 °С в атмосфере аргона. Тетрахлорид титана конденсируют при комнатной температуре, а избыток хлора отделяется при взаимодействии с сурьмой. Выделившуюся окись углерода переводят в двуокись, пропуская газ над нагретой окисью меди. Двуокись углерода сорбируют на карбосорбе и определяют весовым методом.

Оба метода подробно описаны в литературе, здесь рассматриваются лишь существенные для практики детали методов.

Метод вакуумного плавления

Аппаратура

Прибор для определения кислорода и водорода методом плавления проб в вакууме (рис. 7).

В зависимости от навески платины применяют разные тигли. Тигель для 7 г платины имеет внешний диаметр 15,9 мм, внутренний диаметр 9,5 мм и глубину 22,2 мм. Тигель для 25 г платины применяется для анализа проб с низким содержанием кислорода, когда требуется сравнительно большая навеска пробы. Этот тигель имеет внешний диаметр 20,6 мм, внутренний диаметр 14,3 мм и глубину 23,8 мм.

Закрытый капилляр манометра Мак-Леода имеет отметки 0,1 мл (верхняя) и 0,5 мл (нижняя); диаметры капилляров равны 1 и 3 мм.

Все соединения и краны не должны давать утечки. Для соединений рекомендуется смазка апиезон W, а для кранов — апиезон N.

Нагрев осуществляется ламповым генератором высокочастотных колебаний (например, генератором фирмы «Radync», модель С 155, частота 400 кГц, мощность 15 кват). Все температуры поддерживаются с точностью до ±20 °С и измеряются оптическим пирометром.

Калибровка аппаратуры. Вакуумируют систему (см. стр. 78) и под охлаждаемый сосуд 11 подставляют колбу с жидким азотом. Закрывают краны 19 и 20 и 5 сек подают в систему через осмотическую трубку 8, нагретую до 300 °С, водород. Через 2 мин, в течение которых в системе устанавливается равновесие, закрывают кран 21 и измеряют давление P_1 манометром Мак-Леода. Оставив газ в манометре Мак-Леода, открывают краны 19 и 20 и откачивают газ из системы. Закрывают краны 19 и 20, открывают кран 21 к ротационному насосу, опуская тем самым уровень ртути в манометре Мак-Леода, и выпускают газ из манометра в систему. Измеряют давление P_2 .

Емкость аппаратуры рассчитывают по формуле

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

откуда

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2}$$

где V_1 — емкость манометра Мак-Леода (100 мл); V_2 — емкость системы; P_1 — давление газа в манометре Мак-Леода, мм рт. ст.; P_2 — давление газа в системе, мм рт. ст.

Калибровку повторяют несколько раз и рассчитывают среднее значение V_2 .

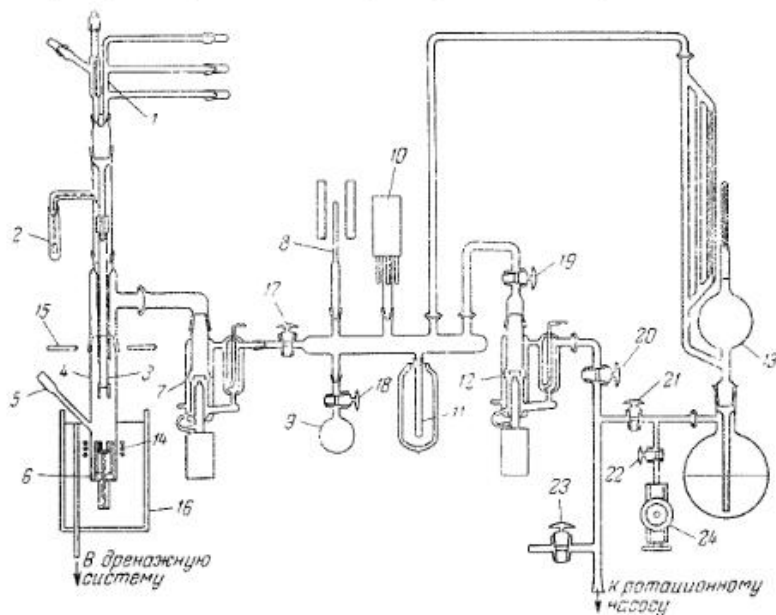


Рис. 7. Установка для определения кислорода и водорода методом вакуумного плавления:

1 — гребенка для ввода проб с боковым штуцером для платины с соленоидным затвором; 2 — противовес из мягкого железа; 3 — прозрачная кварцевая трубка с графитовым наконечником; 4 — прозрачная кварцевая трубка печи; 5 — оптическое стекло; 6 — тигельная сборка, состоящая из графитового тигля и теплового экрана; 7 — двухступенчатый ртутный диффузионный насос; 8 — палладиевая осмотическая трубка (снабженная небольшой подвижной печью); 9 — колба с гопкалитом; 10 — манометр Пирани; 11 — охлаждаемый сосуд; 12 — двухступенчатый ртутный диффузионный насос; 13 — манометр Мак-Леода емкостью 100 мл; 14 — индукционная печь; 15 — водяные форсунки; 16 — водяная рубашка; 17—23 — высоковакуумные краны; 24 — игольчатый вентиль для воздуха.

Ход определения. В боковые штуцеры гребенки 1 загружают серию проб, каждая по 15—45 мг (см. примечания 1 и 2) и 7 г платины (см. примечание 3) в форме коротких стержней диаметром 1 мм. Помещают тигельную сборку 6 с новым тиглем в кварцевую трубку 4, присоединяют трубку к системе и ставят на место печь. Убедившись, что верхнее кольцо печи находится на одном уровне с вершиной тигля и что нагреватель не касается печной трубки 4.

открывают все краны, кроме 18, и игольчатый вентиль 24, соединяя систему с атмосферой. Включают ротационный масляный насос и медленно закрывают кран 23, а затем — игольчатый вентиль. Ставят на место водяную рубашку 16 и подают охлаждающую воду в печь и в оба диффузионных насоса. Включают обогрев на обоих диффузионных насосах, печь, манометр Пирани 10, а также печь для нагрева осмотической трубки (450 °С). После того как диффузионные насосы выйдут на режим, а индукционная печь нагреется (загорится зеленая лампа), включают высокочастотный генератор на наименьшую мощность и постепенно поднимают температуру тигля до 2100 °С. Повышение температуры должно продолжаться 10 мин; конечная мощность генератора равна 7 квт. Через 10 мин ставят под охлаждаемый сосуд 11 колбу с жидким азотом и продолжают откачивать воздух из системы до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст. (по манометру Пирани). Обычно для этого требуется 1,5—2 ч. Снижают температуру тигля до 1900 °С, закрывают краны 19, 21 и проверяют давление в системе (допускается скорость изменения давления не более $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в 1 мин). Снижают температуру до 1500 °С, опускают кварцевую трубку 3 на 5 мм внутрь тигля и вводят в тигель платину. Возвращают трубку в прежнее положение, поднимают температуру до 1900 °С (рабочая мощность генератора 5 квт) и продолжают откачивать воздух из системы еще 15—20 мин. Одновременно проводят дегазацию гопкалита, открыв для этого кран 18 на 5 мин, и дегазацию графитового наконечника на кварцевой трубке, опустив его в тигель на 2 мм. Оставляют трубку в этом положении до тех пор, пока не прекратится выделение газа.

Определяют холостой отсчет следующим образом. Закрывают краны 19—21 и собирают газ, выделившийся в течение 6 мин до внесения пробы в тигель. Закрывают кран 17, с помощью игольчатого вентиля поднимают уровень ртути в манометре Мак-Леода до отметки 0,1 мл и измеряют давление. Открывают кран 21, чтобы опустить ртуть в манометре Мак-Леода.

Удаляют окись углерода, открыв кран 18 на 2—3 мин (это дает возможность окислить окись углерода до двуокиси, а затем выморозить ее в сосуде 11, охлаждаемом жидким азотом). Закрывают краны 18 и 21 и измеряют давление, как описано выше. Открывают кран 21 и удаляют водород, на 2 мин опустив печь на осмотическую трубку. Затем закрывают кран 21 и измеряют давление. Открывают кран 21, чтобы опустить ртуть в манометре Мак-Леода.

Закрывают кран 21, открывают краны 17—20 и снимают печь с осмотической трубки. Продолжают создавать вакуум в системе до тех пор, пока давление не составит $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. по манометру Пирани, и закрывают краны 18—20.

Вводят пробу в графитовый тигель так же, как вводилась в тигель платина, и не снижают температуру тигля (см. примечание 4). Собирают газ до окончания его выделения (обычно на это требуется 3 мин). Анализируют выделившийся газ так же, как в холостом опыте.

Если разность уровней ртути в манометре превышает 400 мм, измеряют давление по шкале капилляра диаметром 3 мм (отметка 0,5 мм). Если разность уровней по этой шкале превышает 150 мм, повторяют определение с меньшей навеской пробы.

Не разбирая установку, можно выполнить около двадцати определений при условии, что суммарная масса проб, введенных в тигель, не превышает 0,8 г (см. примечание 5).

Содержание кислорода (x) в % вычисляют по формуле

$$x = \frac{32}{22\,400} \cdot \frac{100}{W} \cdot \frac{P - P_x}{100} \cdot \frac{V_2}{2} \cdot \frac{1}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$$

Содержание водорода (y) в % вычисляют по формуле

$$y = \frac{2}{22\,400} \cdot \frac{100}{g} \cdot \frac{P - P_x}{100} \cdot V_2 \cdot \frac{1}{760} \cdot \frac{273}{273 + t}$$

где g — масса пробы, г; P — показание манометра Мак-Леода (см. примечание 7), снятое после удаления окиси углерода или водорода; V_2 — емкость аппаратуры, мл; t — рабочая температура, °C; P_x — показание манометра Мак-Леода при холостом анализе (см. примечания 6 и 7).

Воспроизводимость метода составляет 0,01% при содержании кислорода в пробе 0,1% и 0,001% при содержании водорода 0,05%.

Отключение аппаратуры. Удаляют сосуд с жидким азотом из под охлаждаемого сосуда 11 и эвакуируют систему для удаления окиси углерода и водяных паров. Закрывают все краны и игольчатый вентиль, отключают обогрев диффузионных насосов, печи для осмотической трубки и манометра Пирани. Выключают ротационный насос и одновременно поворачивают кран 23 на атмосферу. Оставляют систему под вакуумом на ночь.

Перед тем как разобрать тигельную сборку для уравнения давления в системе с атмосферным, включают масляный ротационный насос и медленно закрывают кран 23. Открывают краны 17 и 19—22, отключают насос и через игольчатый вентиль 24 медленно пропускают в систему воздух до тех пор, пока давление в ней не станет равным атмосферному.

Примечания. 1. Такую навеску берут при содержании кислорода в пробе приблизительно 0,02%. Твердые пробы режут ножовкой, зачищают для удаления поверхностных загрязнений, снимают смазку, промывая в трихлорэтилене и в ацетоне, высушивают на воздухе и взвешивают.

Из порошков приготавливают компактные таблетки, которые затем размывают на куски нужного размера и взвешивают. Кроме того, порошки можно поместить в тарированные капсулы из небольших обрезков платиновых трубок (диаметром ~3 мм), взвесить и поместить в гребенку для проб. В этом случае необходимо определить массу платиновой капсулы.

2. Для анализа титаномарганцевых сплавов берут большую порцию платины. Пробу (около 30 мг) и приблизительно 10 мг олова помещают во взвешенную платиновую капсулу. Прогревают графитовый тигель до 1500 °C, испаряют марганец и лишь через 10 мин поднимают температуру тигля до 1900 °C для полного связывания кислорода в окись углерода. С указанной модификацией метод

применяют также для анализа сплавов, содержащих алюминий, ванадий, хром и медь.

3. Большой тигель, в который может поместиться 25 г платины, используется для анализа проб, содержащих менее 0,02% кислорода. В нем можно проанализировать примерно 15 проб по 0,2 г каждая.

4. Если пробы имеют форму тонких пластинок или фольги, понижают температуру до 1500 °C, вводят пробу и лишь затем поднимают температуру до 1900 °C. Это позволяет избежать случайного занижения результатов в связи с потерями при бурном протекании реакции.

5. Остатки платины сохраняют для последующего извлечения платины.

6. Если применяется шкала капилляра диаметром 3 мм, умножают разность уровней (см) на 5 и это значение P используют для расчетов.

7. Холостые определения при анализе проб, содержащих марганец, алюминий, медь, хром и ванадий, включают холостые отсчеты при 1500 °C (10 мин) и 1900 °C (3 мин), а также холостые определения при внесении в тигель олова и платиновой капсулы.

Химический метод

Аппаратура

Прибор для химического определения кислорода (рис. 8). Трубка 2 для очистки аргона диаметром 25,4, длиной 457,2 мм изготовлена из стекла пирекс, имеет электрообогрев до 250 °C по длине 228 мм. Она покрыта асбестом для защиты от местных перегревов. В середине трубка заполнена медной стружкой и окисью меди. Длина каждой зоны в трубке 10,2 см, зоны разделены стеклянной ватой, которой заполняется также пространство около шлифов диаметром 19 мм.

На ртутном маностате 3 желательнее иметь высоту запорного столба ртути около 178 мм.

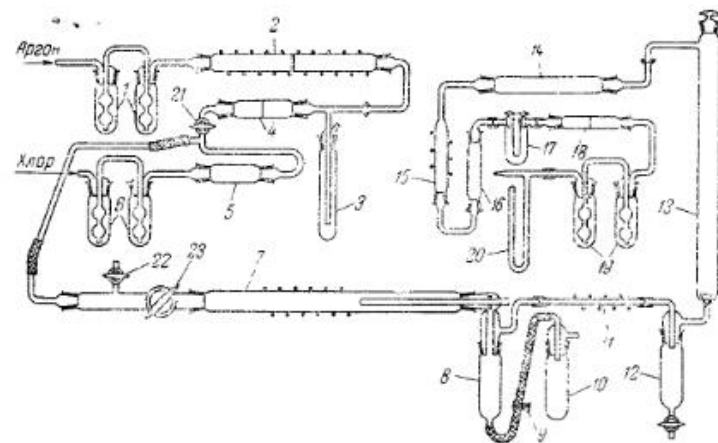


Рис. 8. Прибор для химического определения кислорода:

1, 6, 19 — склянки Арнольда на шлифах диаметром 24 мм, заполненные концентрированной серной кислотой; 2 — трубка для очистки аргона; 3 — ртутный маностат на шлифе диаметром 24 мм; 4 — трубка для поглощения двуокиси углерода; 5 — осушительная трубка с фосфорным ангидридом на шлифах диаметром 19 мм; 7 — трубка для хлорирования пробы; 8 — ловушка для хлоридов; 9 — винтовой зажим; 10 — сборник хлоридов (диаметр шлифа 24 мм); 11 — кварцевая трубка; 12 — ловушка для хлорида сурьмы (диаметр шлифа 24 мм); 13 — колонка, заполненная сурьмой; 14 — поглотительная трубка; 15 — трубка, заполненная окисью меди; 16 — осушительная трубка с ангидридом; 17, 18 — поглотительная двуокиси углерода; 20 — трубка для измерения расхода газа, заполненная подкрашенной водой; 21, 22 — вакуумные кварцевые краны (SC1/2); 23 — вакуумный кварцевый кран (SC8/6).

Трубка 4 для поглощения двуокиси углерода на шлифах диаметром 19 мм заполнена карбосорбом с размером частиц 10—14 меш (первая зона) и ангидроном с размером частиц 10—14 меш (вторая зона).

Обогреваемая кварцевая трубка диаметром 31,75 мм, длиной 610 мм (на шлифах диаметром 24 мм) обогревается электрической спиралью; рабочая температура 825 °С. Положение пробы во время анализа определяется кварцевым стержнем, фиксируемым в ловушке для хлоридов 8 с помощью полиэтиленовой муфты и стеклянного штифта. При оптимальном положении стержня лодочка должна находиться в наиболее горячей части в центре трубки.

Ловушка 8 с диаметром шлифа 24 мм имеет два выходных патрубка; по верхнему газ проходит дальше по системе, по нижнему — жидкие продукты реакции переливаются в сборник для хлоридов 10.

Кварцевая трубка 11 диаметром 10,2 мм обогревается до 800 °С по длине 38 мм (ближе к ловушке 12 для хлорида сурьмы).

Хлориды удаляют из ловушки 12, открывая фторопластовый кран, расположенный в дне ловушки.

Колонка 13 диаметром 25,4 мм и длиной 737 мм изготовлена из стекла пирекс, имеет фарфоровый конический фильтр, впаянный в дно. Колонка заполнена стержнями сурьмы диаметром 6,35 мм, длиной 12,7 мм. В колонке имеется боковой вывод (со сферическим шлифом диаметром 12 мм) на высоте 25 мм от вершины.

Поглотительная трубка 14 диаметром 20,3 мм, длиной 304,8 мм (на шлифах диаметром 19 мм) заполнена двуокисью марганца и стеклянными шариками; с обоих концов свободное пространство заполнено стеклянной ватой.

Трубка 15 с диаметром шлифа 14 мм обогревается электрической спиралью до 270 °С, а для защиты от местных перегревов изолирована асбестом и заполнена окисью меди, приготовленной из медной проволоки, и с обоих концов имеет пробки из стеклянной ваты.

Сушительная трубка с ангидроном 16 (на шлифах диаметром 14 мм) имеет диаметр 15,24 мм и длину 152,4 мм.

Трубка 17 для поглощения двуокиси углерода заполнена карбосорбом и ангидроном. С обоих концов трубки имеются небольшие пробки из стеклянной ваты. Стеклянной ватой разделены также оба сорбента.

Поглотитель 18 заполнен (по ходу газа) карбосорбом и ангидроном (диаметр шлифов 14 мм).

Диаметр отверстия крана 23 должен быть таким, чтобы лодочка с пробой могла свободно проходить через него в трубку 7. Этот кран смазывается силиконовой смазкой «Эдвардс», но середина крана оставляется несмазанной, чтобы уменьшить возможность попадания смазки в лодочку.

Конические и сферические шлифы смазываются смазкой апиезон W (исключение составляют шлифы перед краном 23, маностатом 3, между трубкой 7 и ловушкой 8 и шлиф сборника 10. Эти шлифы следует смазывать силиконовой смазкой (например, смазкой «Эдвардс»). Смазка не должна проникать более чем на половину шлифа на склянках Арнольда 1 и 6 и более чем на 6,4 мм на шлифе, соединяющем кран 23 с кварцевой трубкой 7. Когда не используются стандартные шлифы или не требуется гибкость сочленения, стеклянные трубки можно соединять полихлорвиниловыми шлангами. Полихлорвиниловые шланги применяются также для подачи аргона и хлора от баллонов к аппаратуре.

Печи включаются с помощью контакторов, выпускаемых фирмой «Sunvic». Аппаратура монтируется на плите размером 1372×737×12,7 мм, покрытой алюминиевым листом. Используются пружинные зажимы для прочного крепления деталей аппаратуры. Для подводки питания к печам в плите прорезаются отверстия. Печь трубки 7 крепится на задней стенке плиты на деревянных опорах. Для большого крана 23 прорезается продольное отверстие, позволяющее сдвигать его при монтаже и разборке системы.

Плита может поворачиваться на оси, которая крепится на деревянном каркасе. Наклон плиты в обоих направлениях должен быть достаточно большим и давать возможность лодочке с пробой свободно соскальзывать в печь и обратно. Максимальный угол наклона составляет 30°. Во всех остальных положениях плита должна иметь такой наклон, чтобы жидкие продукты реакции стекали в

ловушку 8. Плита удерживается в этом положении поворотным замком, монтируемым на передней опоре деревянного каркаса.

Очень важно обеспечить хорошую вентиляцию, поэтому лучше монтировать прибор в вытяжном шкафу.

Реактивы

Аргон, очищенный от кислорода.

Хлор, очищенный от кислорода.

Обычно в новых баллонах содержание кислорода высокое, но после того как одна треть жидкого хлора израсходована, содержание кислорода в газе значительно снижается.

Графит. Для анализа применяется продукт, поставляемый фирмой «Johnson Matthey and Co.» JM3B (стержни размером 300×10 мм). Порошок готовится измельчением графитовых стержней, предназначенных исключительно для этих целей, в приборе для точки карандашей. Чтобы содержание кислорода было минимальным, измельчение графита следует проводить непосредственно перед использованием.

Двуокись марганца, фракции 20—40 меш.

Ход определения. Подготовка пробы к анализу.

Пробу распиливают на кусочки массой около 1 г и очищают, опустив их на 3 мин в смесь, состоящую из 25 мл концентрированной азотной, 25 мл концентрированной соляной и 5 мл фтористоводородной кислот. Промывают пробы чистой водой, ополаскивают последовательно 10 мл этилового спирта и 10 мл диэтилового эфира и сушат 1 мин в струе воздуха. Этого времени достаточно для полного удаления эфира.

Холостой опыт. Помещают подготовленную пробу (5 г высокочистого титана с известным содержанием кислорода) в предварительно прокаленную кварцевую лодочку и заполняют ее свежемолотым графитом. Разравнивают шпателем содержимое лодочки (необходимо следить за тем, чтобы проба всегда была покрыта графитом). Используя хлор высокой чистоты, можно с достаточной точностью выполнить холодное определение только с одним графитом. Высушивают пробу 30 мин при 105 °С и помещают ее, не охлаждая, в печь. Далее продолжают, как описано в методике.

Содержание кислорода (*B*) в мг определяют по формуле

$$B = W - \frac{Ag}{0,03636}$$

где *W* — привес трубки, мг; *A* — содержание кислорода в пробе; *g* — навеска пробы, мг.

Определение кислорода в пробе. Нагревают печи до указанных температур, закрывают краны 21 и 22, открывают кран 23 и промывают систему хлором в течение 10 мин (см. примечание 1). Прекращают подачу хлора, открывают кран 21 и промывают систему аргоном 30 мин. Закрывают кран 23 и снимают шлиф перед кранами 22 и 23. Тщательно удаляют силиконовую смазку с внутренней поверхности шлифового гнезда. Помещают подготовленную пробу (около 5 г) в камеру перед краном 23, слегка смазывают конус шлифа и ставят его на место. Убедившись, что шлиф плотно вошел в гнездо и удерживается резиновым креплением, промывают камеру аргоном

10 мин, открыв предварительно кран 22. Закрывают кран 22 и прекращают подачу аргона. Закрывают кран 21, затем открывают кран 23.

Взвешивают U-образную трубку 17, присоединяют ее к системе и открывают краны на трубке 17. Наклоняют плиту, чтобы проба соскользнула в трубку 7 на свое место. Хлорируют пробу в течение 2 ч с расходом хлора 120 мл/мин (см. примечание 2). Прекращают подачу хлора, открывают кран 21 и промывают систему аргоном со скоростью 100 мл/мин (см. примечание 3). По окончании промывки отъединяют U-образную трубку 17, взвешивают ее и определяют привес в мг. Наклоняют прибор и дают возможность лодочке попасть в промывную камеру. Для анализа следующих проб порядок работы тот же, начиная со слов: «Закрывают кран 23 и снимают шлиф перед кранами 22 и 23» (см. примечание 4).

Содержание кислорода (x) в % вычисляют по формуле

$$x = 0,03636 \frac{W - B}{g}$$

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании кислорода в пробе 0,1%.

Примечания. 1. После сборки, частичного или полного демонтажа аппаратуры необходимо убедиться в герметичности систем, пропуская над нагретым графитом только аргон с рекомендуемой в методике скоростью. Увеличение массы U-образной трубки 17 из-за поглощения двуокиси углерода не должно превышать 1,5 мг в 1 ч. Если подача хлора прекращалась больше чем на 5 ч, необходимо провести предварительную промывку хлором.

2. При таком расходе хлора вся проба должна хлорироваться и происходить полное улавливание пентахлорида сурьмы. Очень важно, чтобы при холостом опыте и анализе пробы образовывалось одинаковое количество хлорида сурьмы.

3. На начальной стадии этого периода промывки в колонке 13 видны пары хлорида сурьмы (III). В этот момент прекращают подачу аргона на 2 мин, что дает возможность парам сконденсироваться.

4. Рекомендуется периодически проводить анализы проб с известным содержанием кислорода.

ФОСФОР

Оба фотометрических метода определения фосфора в титане, описанные в этом разделе, основаны на реакции образования фосфорнованадомолибдатного комплекса, имеющего желтую окраску в слабнокислом растворе⁸⁸⁻⁹⁰. Прямой метод применяют для определения 0,02—0,1% фосфора. Метод, включающий экстракцию окрашенного комплекса изоамиловым спиртом, применяют для определения менее 0,02% фосфора.

В обоих методах к слабому сернокислому раствору после растворения пробы добавляют перманганат калия для полного перевода фосфора в ортофосфорную кислоту. Избыток перманганата восстанавливают нитритом натрия, для комплексования титана добавляют тартрат аммония. Фосфорнованадомолибдатный комплекс образуется в результате реакции ортофосфорной кислоты с ванадатом и молибдатом аммония.

Максимальное поглощение комплексом наблюдается при 320 нм, но при этой длине волны сильное поглощение наблюдается и для ванадат-ионов. Обычно длину волны для определения выбирают, учитывая наличие ванадат-ионов. В прямом методе используют длину волны 400 нм, а в методе, включающем экстракцию, — длину волны 360 нм.

Характерная окраска развивается 15 мин и устойчива по меньшей мере 2 ч. Небольшие колебания концентрации кислоты, тартрата аммония и молибдата аммония не оказывают большого влияния на оптическую плотность комплекса. Повышение содержания ванадата аммония в растворе вызывает значительное увеличение холостого отсчета, но не влияет на оптическую плотность комплекса. Колебанием температуры раствора в пределах 18—24 °С можно пренебречь.

Определению не мешает присутствие в пробе до 5% алюминия, меди, железа и ванадия, до 2% хрома, марганца, молибдена и никеля.

Кремний при содержании его в пробе более 0,5% не полностью извлекается при упаривании пробы, а частично осаждается в виде кремневой кислоты. Влияние кремния (в количестве до 5%) можно устранить фильтрованием раствора перед комплексобразованием.

Олово при содержании более 0,5% снижает оптическую плотность комплекса. При содержании олова 2% результат определения фосфора обычно занижен на 10%. Мешающее влияние олова можно устранить предварительной отгонкой его в виде летучего бромида⁹¹ (см. стр. 41).

Если в пробе присутствует более 3% марганца, полное осаждение его в виде двуокиси марганца происходит при кипячении раствора с перманганатом, что приводит к заниженным результатам анализа. Но если перманганат образуется в самом растворе при окислении марганца иодатом, то предотвращается осаждение двуокиси марганца, достигается полное окисление фосфора и наличие даже 10% марганца не оказывает заметного влияния на результаты анализа.

Фотометрический метод

Реактивы

Ванадат аммония, 0,25%-ный раствор. Растворяют 0,25 г ванадата аммония в кипящей воде, добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, охлаждают и разбавляют водой до объема 100 мл.

Молибдат аммония, 20%-ный раствор. Растворяют 20 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют раствор до объема 100 мл.

Стандартный раствор фосфора. Растворяют 0,4394 г однозамещенного ортофосфата калия, высушенного при 105 °С, в воде, добавляют 100 мл азотной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг фосфора. Переносят 250 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки. В 1 мл этого раствора содержится 0,025 мг фосфора.

Все растворы должны быть свежеприготовленными.

Построение калибровочных графиков. Для определения 0,02—0,1% фосфора.

В пять мерных колб емкостью 250 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора фосфора концентрации 0,1 мг P/мл, доливают

во все колбы, а также в колбу, предназначенную для холостого анализа, 30 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до метки. Переносят аликвотную часть раствора 100 мл в колбу, добавляют 5,0 мл раствора ванадата аммония и затем 5 мл 20%-ного раствора молибдата аммония. Дают раствору отстояться в течение 15 мин и измеряют оптическую плотность при 400 нм в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Для определения 0,002—0,05% фосфора. В пять мерных колб емкостью 250 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора фосфора концентрации 0,025 мг P/мл и далее продолжают, как при построении предыдущего графика, кончая словами: «Дают раствору отстояться в течение 15 мин...».

Переливают каждый раствор в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 20 мл изоамилового спирта и встряхивают воронку 30 сек. Сливают в стакан водный (нижний) слой и переносят органическую фазу в сухую мерную колбу емкостью 50 мл. Переносят водный слой в делительную воронку и повторяют экстракцию еще одной порцией изоамилового спирта, равной 2 мл. Объединяют спиртовые экстракты и измеряют оптическую плотность экстракта при 360 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Ход определения. Определение 0,02—0,1% фосфора.

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку (см. примечание) и добавляют 10 мл азотной кислоты (1 : 2). Накрывают чашку платиновой или полиэтиленовой пластинкой и приливают по каплям фтористоводородную кислоту. После добавления каждого 0,5 мл осторожно нагревают пробу для ускорения растворения. Продолжают вводить фтористоводородную кислоту до тех пор, пока проба не растворится (обычно достаточно 2 мл кислоты). К охлажденному раствору добавляют 10 мл серной кислоты (1 : 1), упаривают до появления паров серной кислотой и охлаждают. Переливают раствор в стакан емкостью 250 мл, ополаскивают стенки 10 мл серной кислоты (1 : 9) и доливают воду до объема 30 мл. Осторожно кипятят раствор, приливают 3 мл 0,5%-ного раствора перманганата калия и продолжают осторожно кипятить еще 1 мин. Восстанавливают избыток перманганата, добавляя по каплям 3%-ный раствор нитрита натрия и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, вводят 35 мл 10%-ного раствора тартрата аммония и разбавляют до метки водой. Переносят аликвотную часть (100 мл) в колбу и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание фосфора находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании фосфора в пробе 0,05%.

Определение 0,002—0,05% фосфора. Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку (см. примечание) и продолжают, как описано в предыдущей методике, кончая словами: «Дают раствору отстояться в течение 15 мин...». Переливают раствор в делительную воронку емкостью 250 мл и продолжают, как описано в построении калибровочного графика.

Содержание фосфора находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,001% при содержании фосфора 0,01%.

Примечание. Параллельно с каждой партией проб проводят холостой анализ с 0,5 г высококачественного титана. В пробы, содержащие более 3% марганца, добавляют немного марганца, чтобы гарантированно иметь избыток это-

го элемента. Перед растворением пробы вводят 5 мл раствора сульфата марганца [полученного растворением 3 г $MnSO_4 \cdot 3H_2O$ в теплой воде, последующим добавлением 10 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавлением водой до объема 250 мл] и продолжают, как описано в методике определения 0,02—0,1% фосфора, кончая словами: «осторожно кипятят раствор...». Вместо перманганата калия добавляют 0,2 г иодата калия и осторожно кипятят раствор 2 мин. Затем продолжают анализ, как описано в методике.

КРЕМНИЙ

В основе прямого фотометрического метода определения кремния лежит реакция образования и последующего восстановления кремнемолибдата в слабокислом растворе с образованием синего комплекса (молибденовая синь)⁹²⁻⁹⁴. Были опробованы различные восстановители^{95, 96}, в том числе хлорид олова, солянокислый гидроксил-амин, сульфит натрия, гидрохинон и 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновая кислота. В методе, описанном на стр. 88, в качестве восстановителя рекомендуется хлорид олова. Метод предназначен главным образом для определения 0,01—0,5% кремния.

Пробу растворяют в смеси серной и фтористоводородной кислот при температуре ниже 30 °С. В этих условиях не наблюдается больших потерь кремния. Если для растворения используется только серная кислота, часто получаются сильно заниженные результаты. По-видимому, это объясняется полимеризацией кремневой кислоты, вследствие чего она не принимает участия в реакции образования молибденовой сини.

После растворения пробы в раствор добавляют борную кислоту для связывания фторид-ионов, а титан окисляют перманганатом. Для образования кремнемолибдата вводят молибдат аммония. При этом выпадает белый осадок молибдата титана. Кремнемолибдат образуется в растворе, 0,05 н. по серной кислоте. При такой кислотности реакция заканчивается через 5 мин. При более высокой концентрации кислоты реакция протекает медленнее. Например, если нормальность раствора по кислоте больше 1, то для завершения реакции требуется 1 ч. Но если комплекс образовался, то повышение кислотности раствора не влияет на его устойчивость. Поэтому перед восстановлением кремнемолибдата в раствор добавляют серную кислоту, чтобы повысить кислотность до 2,5 н. При такой высокой кислотности осадок молибдата титана растворяется и предотвращается восстановление молибдата до темно-синего комплексного соединения.

При отсутствии титана максимальное развитие окраски молибденовой сини заканчивается через 5 мин, а оптическая плотность раствора остается постоянной по крайней мере в течение 45 мин. Содержание в пробе более 5 мг титана замедляет развитие окраски, причем этот эффект возрастает с повышением содержания титана. По-видимому, это связано с уменьшением числа активных молибдат-ионов из-за образования молибдата титана. По мере увеличения содержания титана в растворе комплекс становится менее стабильным. Поэтому метод применим для определения более 0,01% кремния. Калибровочные графики должны строиться при наличии в про-

бах необходимых количеств титана, а оптическая плотность комплекса измеряться через определенный промежуток времени (обычно не позже чем через 10 мин после появления окраски).

Спектр поглощения комплекса имеет два максимума: при 625 и при 800 нм. Хотя при 800 нм поглощение сильнее, оптическая плотность при этой длине волны очень чувствительна к колебаниям температуры. При 625 нм влияние температуры в пределах 18—30 °С незначительно. В связи с этим оптическую плотность измеряют при 625 нм. Колебания концентрации кислоты в пределах 2—3 н. не оказывают существенного влияния на результаты анализа.

Как показали контрольные опыты, наличие до 5% алюминия, хрома, железа, магния, молибдена, никеля и олова, до 2% меди и до 1% ниобия и вольфрама не сказывается на определении кремния в пределах 0,1—0,5%. Ванадий повышает оптическую плотность раствора, но влияние до 5% ванадия можно компенсировать введением эквивалентного количества ванадия в холостой раствор.

Для определения кремния в сложных сплавах, содержащих, в частности, более 5% ванадия, рекомендуется метод, описанный на стр. 89. В этом методе предусмотрено предварительное отделение ванадия экстракцией купфероната ванадия хлороформом; одновременно экстрагируется титан.

Прямой фотометрический метод

Реактивы

Серная кислота, 10 н. раствор. К 1 л воды добавляют 550 мл серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до объема 2 л. Приготавливают серную кислоту меньшей нормальности разбавлением этого раствора. Определять точную нормальность этих растворов не нужно.

Хлорид олова, раствор. Растворяют 0,5 г хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют раствор водой до 100 мл.

Раствор должен быть свежеприготовленным.

Молибдат аммония, 5%-ный раствор. Растворяют 5 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде в полиэтиленовом стакане и разбавляют водой до объема 100 мл. Реактив должен быть свежеприготовленным.

Стандартные растворы кремния. В небольшую платиновую чашку помещают 0,2139 г порошка кремния, прокаленного при 500 °С, сплавляют его с 5 г безводного карбоната натрия и охлаждают. Обрабатывают спек 250 мл воды, добавляют еще 250 мл воды, содержащей 20 мл 10 н. серной кислоты, и охлаждают раствор. Разбавляют прозрачный раствор до 1 л, отбирают 250 мл этого раствора и разбавляют до 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,025 мг кремния.

Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют до объема 500 мл. В 1 мл вновь полученного раствора содержится 5 мкг кремния.

Построение калибровочных графиков. Для определения 0,1—0,5% кремния. Помещают навеску 0,25 г высокочистого титана в небольшую платиновую чашку (см. примечание 1) и растворяют навеску в смеси 15 мл 5 н. серной и 1 мл фтористоводородной кислот, добавляя смесь по каплям. При растворении поддерживают температуру раствора не выше 30 °С. Разбавляют раствор до объема 500 мл в полиэтиленовом мерном цилиндре (см. примечание 2) и переливают его в сухой полиэтиленовый стакан.

С помощью полиэтиленового мерного цилиндра (или полиэтиленовой пипетки) в шесть полиэтиленовых колб емкостью по 60 мл переносят по 10 мл полученного раствора. Затем в пять из шести колб добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл

стандартного раствора кремния концентрации 5 мкг Si/мл. Разбавляют водой раствор в каждой колбе до объема 15 мл и добавляют 18 мл 5%-ного раствора борной кислоты, затем одну или две капли 1%-ного раствора перманганата калия (ровно столько, чтобы создать устойчивую розовую окраску), 5,0 мл 5%-ного раствора молибдата аммония, дают раствору постоять 5 мин, добавляют 10,0 мл 10 н. серной кислоты и опять дают постоять 5 мин. Добавляют 2,0 мл раствора хлорида олова и дают раствору постоять точно 5 мин.

Измеряют оптическую плотность при длине волны 625 нм, в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Для определения 0,01—0,1% кремния. Помещают 0,5 г высокочистого титана (см. примечание 1) в небольшую платиновую чашку и растворяют в смеси 15 мл 2,5 н. серной и 2 мл фтористоводородной кислот, добавляя смесь по каплям. Температуру раствора поддерживают не выше 30 °С. Разбавляют раствор водой до 250 мл в полиэтиленовом мерном цилиндре (см. примечание 2) и переливают его в сухой полиэтиленовый стакан.

С помощью полиэтиленового мерного цилиндра или полиэтиленовой пипетки в шесть мерных полиэтиленовых колб емкостью 60 мл переносят по 10 мл полученного раствора и продолжают, как при построении первого калибровочного графика.

Ход определения. Определение 0,1—0,5% кремния.

Холостой опыт проводят с 0,25 г высокочистого титана. Помещают 0,25 г пробы в небольшую платиновую чашку (см. примечание 1) и продолжают, как при построении первого калибровочного графика, кончая словами: «Разбавляют раствор водой до объема 500 мл в полиэтиленовом мерном цилиндре и переливают его в сухой полиэтиленовый стакан».

Переносят 10 мл раствора в полиэтиленовую колбу емкостью 60 мл и продолжают, как при построении калибровочного графика. Содержание кремния находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании кремния в пробе 0,25%.

Определение 0,01—0,1% кремния. Холостой опыт проводят с 0,5 г высокочистого титана. Помещают 0,5 г пробы в небольшую платиновую чашку (см. примечание 1) и продолжают, как при построении второго калибровочного графика, кончая словами: «Разбавляют раствор водой до 250 мл в полиэтиленовом мерном цилиндре и переливают его в сухой полиэтиленовый стакан». Переносят в полиэтиленовую колбу аликвотную часть (10 мл) и продолжают, как описано при построении второго калибровочного графика.

Содержание кремния находят по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,002% при содержании кремния 0,05%.

Примечания. 1. Можно использовать полиэтиленовый стакан.
2. Остаются частично нерастворенными олово и медь, но это не мешает определению, если раствор после пробы декантируется или фильтруется.

Фотометрический метод определения кремния в сплавах, содержащих ванадий

Реактивы

Карбонат натрия, 20%-ный раствор. Растворяют 100 г карбоната натрия в 500 мл воды в сосуде из нержавеющей стали.

Молибдат аммония, 100%-ный раствор. Растворяют 10 г молибдата аммония, как описано на стр. 88.

Раствор восстановителя. Растворяют 4 г сульфита натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды и добавляют 0,4 г 1-амино-2-нафтол-4-сульфоновой кислоты. Растворяют 25 г метабисульфита натрия или 29 г метабисульфита калия в 200 мл воды. Оба раствора должны быть свежеприготовленными. Смешивают растворы и разбавляют их водой до 250 мл.

Построение калибровочного графика. Помещают 1 г высокочистого титана в платиновую чашку емкостью 150 мл (см. примечание 1 на стр. 89) и растворяют навеску в 40 мл 10 н. серной кислоты, осторожно нагревают раствор для ускорения растворения титана, поддерживают уровень раствора в чашке, доливая воду. После того как проба растворится, добавляют воду до объема 60 мл, окисляют раствор небольшим избытком 2%-ного раствора перманганата калия, приливая его по каплям, и вводят сернистую кислоту до исчезновения окраски перманганата. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, охлаждают и разбавляют водой до метки.

Переносят по 10 мл раствора в пять стаканов, добавляют 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора кремния концентрации 0,025 мг Si/мл; раствор в пятом стакане оставляют для холостого опыта.

В каждый раствор вводят 5 мл 10 н. серной кислоты, переливают в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 30 мл свежеприготовленного 9%-ного раствора купферона и далее продолжают, как описано в разделе «Алюминий» на стр. 19 (только 1/4 рекомендуемых объемов хлороформа), кончая словами: «переливают водный слой в стакан». Используют стакан емкостью 150 мл. Осторожно нагревают раствор для удаления хлороформа, охлаждают, приливают 20%-ный раствор карбоната натрия до щелочной реакции раствора по метиловому оранжевому, затем немедленно подкисляют 1 н. серной кислотой, вводят избыток этой кислоты 12 мл и нагревают для удаления двуокси углерода.

Разбавляют раствор до 100 мл, добавляют 3,0 мл 10%-ного раствора молибдата аммония, дают раствору постоять 5 мин, приливают 4,0 мл 10%-ного раствора винной кислоты, 3,0 мл раствора восстановителя и снова дают раствору постоять 5 мин.

Измеряют оптическую плотность при длине волны 675 нм в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Определили 0,01—0,1% кремния. Помещают в платиновую чашку емкостью 150 мл 1 г пробы (см. примечание 1 на стр. 89) и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика, но без стандартного раствора кремния.

Содержание кремния определяют по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании кремния в пробе 0,05%.

СЕРЕБРО

Рекомендуемый весовой метод определения серебра основан на реакции осаждения хлорида серебра⁹⁷ и предназначен главным образом для анализа сплавов, содержащих более 1% серебра.

Серебро осаждают соляной кислотой из разбавленного сернокислого раствора, полученного после растворения пробы и содержащего небольшое количество азотной кислоты. Следует избегать большого избытка азотной или соляной кислоты, так как хлорид серебра заметно растворим в концентрированных растворах этих кислот. Осадок необходимо защищать от воздействия света, чтобы предотвратить его разложение.

Способность осадка хлорида серебра захватывать примеси можно свести к минимуму, если медленно добавлять соляную кислоту к теплomu раствору, полученному после растворения пробы.

Осадок неизбежно загрязняется титаном, но можно внести поправку, если растворить высушенный и взвешенный осадок в растворе аммиака. Нерастворившийся осадок высушивается, взвешивается и по разности определяется содержание хлорида серебра.

Весовой метод

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г в смеси 75 мл серной (1 : 4) и 2 мл бромфтористоводородной кислот; осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы, поддерживая постоянный уровень раствора добавлением воды. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты и кипятят. К кипящему раствору приливают по каплям 5 мл соляной кислоты (1 : 5) и ставят стакан в темный шкаф не менее чем на 3 ч. Фильтруют раствор через фильтр из пористого стекла № 4, промывают осадок 5—6 раз азотной кислотой (1 : 99) и 2—3 раза этиловым спиртом, высушивают 30 мин при 105 °С, охлаждают и взвешивают.

Растворяют осадок на фильтре слабым избытком раствора аммиака, трижды промывают теплой водой, один раз этиловым спиртом, высушивают, как прежде, и взвешивают.

Разность результатов взвешивания равна содержанию хлорида серебра.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании серебра в пробе 4%.

НАТРИЙ

Гранулы титана часто содержат до 0,1% натрия, в то время как концентрация натрия в конечных титановых продуктах редко превышает $1 \cdot 10^{-3}\%$. Натрий в этих продуктах можно определять атомно-абсорбционными методами⁹⁵ и методом фотометрии пламени^{98, 99}. Чувствительность их приблизительно одинакова, но предпочтительнее атомно-абсорбционные методы из-за сравнительно меньшего влияния фона.

Натрий можно определять также весовым методом, но результаты удовлетворительны лишь при анализе проб, содержащих 0,05% натрия.

Весовой метод основан на сравнительно малой растворимости натрийциркурилатацетата в специальных условиях¹⁰⁰⁻¹⁰². Помимо взвешивания осадка, содержание натрия можно определить косвенно по содержанию урана в ацетате, используя для этого фотометрический метод, основанный на образовании желтого пероксиуранильного комплексного соединения¹⁰³.

Атомно-абсорбционный метод определения менее 0,005% натрия

Аппаратура

Для анализа используют спектрофотометр с лампой, испускающей пары натрия, пламя смеси воздуха и светильного газа, монохроматор и фотоумножитель.

Рекомендуются следующие условия работы:

Ток лампы, а	0,5
Пламя	прозрачное, голубое, окислительное
Длина волны, Å	5890 (дублет)
Ширина щели, мм	0,075 мм (3 мм для установки Перкина — Элмера, модель 303)

Стандартный раствор натрия. Растворяют 0,254 г хлорида натрия, высушенного при 105 °С в воде, и разбавляют раствор водой до 250 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 20 мкг натрия. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Ход определения. Приготавливают два холостых раствора. В один из них добавляют 1 мл стандартного раствора натрия (см. примечание 1). Этот эталонный раствор используют впоследствии для более точного определения содержания натрия в холостом растворе. Кроме того, необходимость в добавке возникает в связи с тем, что скорость истечения из форсунки более вязких растворов пробы меньше, чем скорость истечения холостых растворов, в результате чего понижается чувствительность метода.

В небольшую платиновую чашку помещают навеску пробы 2 г (см. примечание 2), добавляют 4 мл воды и по каплям фтористоводородную кислоту до полного растворения пробы. Если необходимо, для получения прозрачного раствора вводят несколько капель концентрированной азотной кислоты, затем охлаждают раствор. Переливают его в полиэтиленовый мерный цилиндр емкостью 10 мл, доводят объем раствора водой до 10 мл и переливают обратно в платиновую чашку.

Растворяют дубликат пробы (2 г), как описано выше, добавляют 1 мл стандартного раствора натрия (см. примечание 1) и разбавляют раствор водой до объема 10 мл.

Включают прибор, после того как лампа прогреется (обычно для этого достаточно 20 мин), впрыскивают в пламя горелки воду, а затем по очереди все четыре раствора: холостой, холостой с добавкой стандартного раствора, анализируемый раствор и раствор пробы с добавкой стандартного раствора.

Берут отсчеты при $\lambda = 5890 \text{ Å}$ как средние из пяти измерений.

Подобным же образом измеряют фон при $\lambda = 3302 \text{ Å}$.

Содержание натрия в пробе (x) в % вычисляют по формуле

$$x = 10^{-3} \left(\frac{I_a - I_\phi}{I_{\text{ст}} - I_a} - \frac{I_p}{I_{\text{ст.р}} - I_p} \right)$$

где I_a — отсчет для анализируемого раствора пробы; I_ϕ — отсчет для фона; I_p — отсчет для холостого раствора; $I_{\text{ст}}$ — отсчет для раствора пробы с добавкой стандартного раствора; $I_{\text{ст.р}}$ — отсчет для холостого раствора с добавкой стандартного раствора.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании натрия в пробе 0,001%.

Примечания. 1 При анализе нескольких проб стандартный раствор добавляют только к одной дублирующей пробе.

2 Эта навеска берется при анализе проб, содержащих менее $1 \cdot 10^{-3}\%$ натрия. Если содержание натрия составляет $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}\%$, навеска пробы пропорционально уменьшается.

Атомно-абсорбционный метод определения 0,05—0,02% натрия

Построение калибровочного графика. В 6 небольших платиновых чашек помещают по 0,5 г высококачественного титана и растворяют в 12 мл горячей соляной кислоты (2 : 1), содержащей несколько капель борофтористоводородной кислоты, и охлаждают.

Переливают растворы в мерные цилиндры емкостью 25 мл и добавляют в пять из них 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора натрия (см. стр. 92). Раствор в шестом цилиндре X используется в качестве холостого. Разбавляют каждый раствор водой до объема 25 мл, затем снова переливают в небольшие платиновые чашки.

Включают прибор после того как лампа прогреется 20 мин, впрыскивают в пламя воду, а затем по очереди каждый из шести растворов.

Берут отсчеты при 5890 Å как средние из пяти измерений. Из величины отчета для каждого стандартного раствора вычитают отсчет для холостого раствора X. Обозначают скорректированную величину отчета для раствора с добавкой 5 мл стандартного раствора натрия через А.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г в 12 мл теплой соляной кислоты (2 : 1), содержащей несколько капель борофтористоводородной кислоты, и охлаждают раствор. Переливают его в полиэтиленовый мерный цилиндр емкостью 25 мл и берут отсчет, как при построении калибровочного графика. Вычитают из величины отчета отсчет для холостого раствора, обозначенного Y (раствор реактивов).

Перед тем как найти содержание натрия по калибровочному графику, необходимо внести еще одну поправку в скорректированный отсчет (см. примечание).

Параллельно с каждой партией проб анализируют раствор, содержащий 5 мл стандартного раствора натрия, и холостой раствор, обозначенный X. Разность отсчетов обозначают В.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании натрия в пробе 0,01%.

Примечание. Атомарная концентрация паров раствора зависит от эффективности диспергирования раствора, которая в свою очередь определяется факторами, с трудом поддающимися контролю, например условиями работы диспергирующей форсунки. В связи с этим необходимо вводить поправку в калибровочный график, обычно слегка искривляющийся по направлению к оси концентраций. Поправка устанавливается повторным анализом стандартного раствора натрия, содержащего 0,02% натрия, и холостого раствора X в присутствии титана, проведенным параллельно с анализом раствора пробы и холостого раствора из тех же реактивов Y. Скорректированный отсчет для анализируемого раствора умножается затем на величину А/В. После этого можно пользоваться калибровочным графиком.

Для очень точных определений следует проанализировать несколько стандартных растворов. Если отсчеты для холостых растворов, обозначенных X и Y, очень малы, достаточно одного холостого определения.

Метод фотометрии пламени

Аппаратура

Обычно для этого вида анализа используют фотометр с монохроматором — селектором длин волн, с фотоумножителем в качестве детектора и горелку Бекмана, работающую на кислородно-водородном пламени. Основные рабочие параметры:

Давление газов, атм	
водорода	0,022
кислорода	1,22 (см. примечание 1)
Длина волны, Å	5890 (дублет)
Ширина щели, мм	0,05

При анализе впрыскивают в пламя разбавленный раствор соли натрия и устанавливают монохроматор на максимальное преломление.

Ход определения. Определение менее 0,005% натрия (см. примечание 2). Подготавливают два холостых раствора, содержащих только реактивы, в один из них добавляют 1,25 мл стандартного раствора натрия (см. стр. 92).

Растворяют навеску пробы 0,5 г в 12 мл теплой соляной кислоты (2 : 1), содержащей несколько капель бромфтористоводородной кислоты, и охлаждают раствор. Переливают его в полиэтиленовый мерный цилиндр емкостью 25 мл и разбавляют водой до объема 25 мл.

Проводят измерения при 5890 Å для холостого раствора, анализируемого раствора пробы и раствора с добавкой стандартного раствора натрия.

Повторяют измерения при длинах волн на 50 Å выше и ниже максимальной длины волн.

Рассчитывают фон при максимальной длине волн как величину среднюю из двух значений интенсивности излучения, измеренных при длинах волн на 50 Å выше и ниже $\lambda_{\text{макс}}$. Определяют разность между величиной интенсивности излучения при максимальной длине волн и фона

Содержание натрия (x) в % для пробы 0,5 г вычисляют по формуле

$$x = 0,005 \frac{I_a - I_p}{I_d - I_a}$$

где I_a — интенсивность излучения анализируемого раствора пробы; I_p — интенсивность излучения холостого раствора; I_d — интенсивность излучения раствора, содержащего добавку стандартного раствора.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании натрия в пробе 0,001%.

Примечания. 1. Давления водорода и кислорода, необходимые для получения оптимальных условий горения пламени, в различных горелках неодинаковы. В паспорте прибора, как правило, указывается оптимальное давление кислорода, а соответствующее давление водорода легко находится экспериментально.

2. Для анализа проб, содержащих более 0,005% натрия, также используют метод фотометрии пламени, но подготовку стандартных растворов и анализируемого раствора пробы проводят, как указано на стр. 93.

Весовой метод

Реактивы

Цинкуранилацетат, раствор. Растворяют 100 г уранилацетата $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 300 г ацетата цинка $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в смеси 25 мл ледяной уксусной кислоты и 850 мл воды. Нагревают раствор до кипения, добавляют 10 мг хлорида натрия и выдерживают при комнатной температуре не менее 24 ч.

Непосредственно перед использованием раствор фильтруют.

Спиртовой раствор для промывки. К 2 мл 4%-ного раствора хлорида натрия добавляют 20 мл раствора цинкуранилацетата и дают раствору отстояться 10 мин. Отфильтровывают осадок через стеклянный фильтр № 3, промывают ацетоном и высушивают при 105 °С в течение 30 мин. Заливают 2 г этого осадка 500 мл этилового спирта. Подогревают раствор до 60 °С на водяной бане и дают раствору постоять при комнатной температуре не менее 24 ч.

Непосредственно перед использованием раствор фильтруют.

Ход определения. Помещают навеску пробы 1 г в небольшую платиновую чашку и добавляют по каплям 25 мл фтористоводородной кислоты (1 : 3). После растворения пробы окисляют полученный раствор небольшим избытком азотной кислоты (1 : 1), добавляя ее по каплям, охлаждают и вводят 25 мл серной кислоты (1 : 4). Раствор упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают и разбавляют водой до объема 100 мл в мерной колбе. Переносят в прежнюю платиновую чашку 25 мл раствора, упаривают его до появления паров серной кислоты и охлаждают. Добавляют 2 мл соляной кислоты (1 : 4) и нагревают до перехода растворимых солей в раствор. Приливают 25 мл раствора цинкуранилацетата, перемешивают, чтобы вызвать кристаллизацию натрийцинкуранилацетата, затем дают отстояться 2 ч (см. примечание 1).

Фильтруют раствор через стеклянный фильтр (№ 3), переносят осадок на другой стеклянный фильтр, используя для этого минимальное количество раствора цинкуранилацетата. Третье промывают осадок промывным спиртовым раствором и дважды ацетоном (суммарный объем ацетона не должен превышать 10 мл). Высушивают фильтр с осадком 30 мин при 105 °С, охлаждают и взвешивают. Растворяют осадок на фильтре в теплой воде (см. примечание 2), промывают ацетоном, высушивают 30 мин при 105 °С и снова взвешивают.

Разность результатов двух взвешиваний равна содержанию натрийцинкуранилацетата.

Коэффициент пересчета натрийцинкуранилацетата $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на натрий равен 0,015.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании натрия в пробе 0,1%.

Примечания. 1. Если осадок не образовался через 2 ч, дают раствору постоять еще 4 ч.

2. Содержание натрия можно определить косвенным методом, установив фотометрически содержание урана в водном экстракте. Для этого наливают холодный раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 мл насыщенного раствора гидрокарбоната аммония, 10 мл 20%-ного раствора перекиси водорода и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при длине волны 430 нм и определяют содержание натрия по калибровочному графику.

ОЛОВО

Для определения олова в самых различных продуктах широко используются объемные методы, основанные на реакции восстановления олова до двухвалентного состояния с последующим окислением его стандартным раствором иода или смеси иодата и иодида калия. Лучше применять для окисления иодатно-иодидные растворы, так как растворы иода менее стабильны и легче окисляются воздухом. Были опробованы и рекомендованы различные восстановители, в том числе железо¹⁰⁴, никель¹⁰⁵, алюминий¹⁰⁶ и гипосульфит натрия¹⁰⁷.

В предлагаемом методе олово восстанавливают раствором гипофосфита натрия с добавкой хлорида ртути (II), после чего хлорид олова (II) титруют стандартным иодатно-иодидным раствором¹⁰⁸. Этот метод может быть применен для определения более 0,25% олова. При анализе проб с меньшим содержанием олова его сначала отделяют в виде сульфида, используя кадмий в качестве носителя.

Чтобы избежать окисления двухвалентного олова, принимаются специальные меры, позволяющие удалить воздух из раствора, затем раствор охлаждают и титруют. Колба, где протекает восстановление, имеет пробку, через которую проходит отводная трубка, соединенная со стаканом с раствором гидрокарбоната натрия. После восстановления раствор охлаждают, не извлекая отводной трубки из раствора, добавляют иодид натрия и крахмал и немедленно титруют раствор до появления темно-синей окраски в конечной точке.

Было показано, что при анализе растворов, содержащих только олово, результаты несколько занижены, а в присутствии ионов титана (III) достигается количественное извлечение олова^{106, 108, 109}.

В прямом методе определению олова не мешает присутствие до 30% хрома, молибдена и ванадия, до 10% алюминия и 1% железа.

В присутствии молибдена появляется бледно-розовая окраска, но конечная точка определяется четко. Медь вызывает исчезновение окраски в конечной точке, вследствие чего завышаются результаты анализа; при содержании до 0,5% влияние меди незначительно. Волфрам также вызывает появление темно-синей окраски, но при содержании его до 5% конечную точку можно различить.

Объемный метод

Реактивы

Стандартный раствор олова. Растворяют 1,187 г высокочистого олова в 100 мл соляной кислоты (1 : 1), охлаждают раствор и разбавляют его соляной кислотой (1 : 1) до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1,187 мг олова.

Иодат калия, 0,02 н. раствор. Растворяют 0,7134 г иодата калия, высушенного при 105 °С, и 10 г иодида калия в 100 мл 0,05%-ного раствора гидроокиси натрия, затем разбавляют раствор до 1 л. Определяют титр полученного раствора по олову. Для этого к 25 мл стандартного раствора олова добавляют раствор, содержащий 0,2 г высокочистого титана (для растворения пользуются рекомендуемой ниже методикой), и титруют иодатом калия. Вычитают результат холостого титрования из результата титрования исследуемого раствора.

Иодат калия, 0,005 н. раствор. Разбавляют 250 мл 0,02 н. раствора иодата калия до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,297 мг олова.

Раствор сульфата титана. Помещают в стакан 0,5 г высокочистого титана, добавляют 25 мл серной кислоты (1 : 4) и 2 мл борофтористоводородной кислоты. Осторожно нагревают для ускорения растворения, охлаждают и разбавляют до 50 мл. Хранят раствор в полиэтиленовой колбе.

Ход определения. Определение 0,25—20% олова.

Помещают пробу (см. примечание) в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты и 5 мл борофтористоводородной кислоты. Осторожно нагревают раствор, приливают 50 мл воды, 1 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II) и около 5 г гипофосфита натрия.

Закрывают колбу пробкой с трубкой, другой конец которой опущен в раствор, содержащий 100 г гидрокарбоната натрия в 250 мл воды. Осторожно кипятят анализируемый раствор 15 мин, затем охлаждают до комнатной температуры. Следят за тем, чтобы второй конец отводной трубки находился ниже поверхности раствора гидрокарбоната. Добавляют 2 г иодида натрия, заменяют пробку с отводной трубкой обычной резиновой или стеклянной пробкой, встряхивают колбу до тех пор, пока весь иодид полностью не растворится, вводят 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и титруют раствор 0,02 н. раствором иодата калия до появления характерной синей окраски.

Параллельно проводят холостой опыт с 0,2 г высокочистого титана.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании олова в пробе 5%.

Определение менее 0,25% олова. В зависимости от содержания олова в пробе берут следующие навески и объемы реактивов:

Содержание олова, %	0,05—0,25	0,02—0,05	0,005—0,02
Навеска, г	1	2	5
Объем добавляемой кислоты, мл			
серной (1:4)	50	100	200
борофтористоводородной	5	5	10

Помещают навеску пробы в стакан и приливают серную и борофтористоводородную кислоты. Окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, затем 2—3 мин кипятят раствор для удаления окислов азота и полного окисления олова. Разбавляют раствор водой до 250 мл, приливают 2 мл 10%-ного раствора сульфата кадмия $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и цитрат аммония (5 г на 1 г пробы), нейтрализуют аммиаком и подкисляют 10 мл серной кислоты (1 : 1). Разбавляют раствор водой до объема 400 мл, нагревают

до 80 °С и пропускают через него сероводород в течение 30 мин, затем дают отстояться не менее 4 ч.

Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 42 и промывают осадок холодной водой, содержащей небольшое количество растворенного сероводорода. Растворяют осадок на фильтре в 50 мл теплой концентрированной соляной кислоты в коническую колбу емкостью 500 мл. Промывают фильтр 50 мл воды, добавляют к раствору 1 мл раствора сульфата титана, 1 мл насыщенного раствора хлорида ртути (II), 5 г гипофосфита натрия и продолжают анализ, как описано в предыдущей методике. Титруют 0,005 н. раствором иодата калия.

Параллельно проводят холостой опыт с раствором реактивов.

Воспроизводимость метода 0,003 % при содержании олова в пробе 0,05 %.

Примечание. Для анализа проб, содержащих 0,25—2% олова, берут навеску пробы 0,5 г. Если содержание олова превышает 2%, используют навеску 0,2 г.

ТИТАН

В данном разделе описаны два метода определения титана: дифференциальный спектрофотометрический метод, требующий значительных затрат времени и большого внимания к деталям методики, и объемный метод.

Первый метод основан на возникновении характерной желтой окраски пертитановой кислоты при добавлении перекиси водорода к кислому титансодержащему раствору. Эта реакция изучалась многими исследователями^{110, 111} и широко используется для определения небольших количеств титана. Возможность применения ее для определения больших количеств титана методом дифференциальной спектрофотометрии впервые была показана Нилом¹¹².

Обычно определение проводят в сернокислых растворах (1,5—3,5 н.). В более кислых растворах интенсивность окраски ниже. Фторид-ионы снижают интенсивность окраски и не должны быть в анализируемом растворе.

Ванадий и молибден в особых условиях также образуют с перекисью водорода окрашенные комплексные соединения. Интенсивность окраски ванадиевого комплекса сравнима с интенсивностью окраски титанового комплекса, но окраска подобных соединений молибдена слабее. Мешают анализу окрашенные соли железа, хрома и никеля. Метод применяется для анализа промысленных сортов титана; в этих материалах ни один из элементов, мешающих определению, не присутствует в количествах, которые могли бы оказать заметное влияние на результаты анализа.

Объемный метод основан на реакции восстановления четырехвалентного урана амальгамированным цинком в кислом растворе и последующем титровании раствора титана стандартным раствором железа (III)-аммонийных квасцов с тиоцианатом калия в качестве индикатора¹¹³. Объемный метод требует гораздо меньше времени,

чем дифференциальный спектрофотометрический, и более удобен для регулярных анализов, когда высокая степень точности не имеет большого значения.

В объемном методе большая часть титана сначала восстанавливается амальгамированным цинком, а полное восстановление достигается в редукторе Джонса. Можно использовать и другие приборы, например в равной степени эффективен редуктор Наказоно. Чтобы избежать окисления кислородом воздуха, над раствором поддерживают атмосферу двуокси углерода.

Мешают анализу хром, ванадий, молибден, вольфрам, ниобий и уран.

Фотометрический метод

Емкость всех мерных колб (100 мл и 1 л) необходимо определить с максимальной точностью, растворы, содержащиеся в этих колбах, должны иметь температуру $20 \pm 0,05$ °С. При всех расчетах необходимо учитывать емкость колб.

Реактивы

Серная кислота, пл. 1,123 г/см³. К 890 мл воды добавляют 110 мл концентрированной серной кислоты, затем охлаждают раствор (плотность должна быть точно 1,123 г/см³ при 20 °С).

Высокоочищенный титан. Необходимо иметь точный химический состав титана. Содержание титана в этом случае определяют расчетным путем по разности.

Стандартный раствор сульфата титана. Навеску высокоочищенного титана, содержащего 1,500 г титана, помещают в стакан емкостью 250 мл и добавляют 50 г сульфата аммония. Взвешивают стакан с содержимым с точностью до 0,1 г и растворяют титан в 60 мл концентрированной серной кислоты. Для ускорения растворения нагревают пробу до температуры чуть ниже точки кипения, охлаждают и снова взвешивают. Добавляют такое количество серной кислоты, чтобы в растворе ее было 200 г.

Разбавляют раствор водой до объема 1 л. Определяют массу 100 мл этого раствора следующим образом. Наливают в три предварительно взвешенные мерные колбы емкостью 100 мл по 100 мл раствора и взвешивают. Рассчитывают массу раствора в каждой колбе и записывают среднюю плотность.

Построение калибровочного графика. В мерную колбу емкостью 100 мл, масса которой известна, наливают 10 мл стандартного раствора сульфата титана и снова взвешивают колбу с раствором. Если необходимо, с помощью микропипетки отбирают (или доливают) раствор, так чтобы в нем содержалось точно 15,00 мг титана. Добавляют около 75 мл серной кислоты (пл. 1,123 г/см³), 5 мл 5%-ного раствора перекиси водорода, доливают серную кислоту (пл. 1,123 г/см³) до метки и перемешивают. Полученный раствор используют в качестве раствора сравнения.

Так же взвешивают мерные колбы емкостью 100 мл, содержащие 10,5; 11,0; 11,5, ..., 15,0 мл стандартного раствора сульфата титана. Нет необходимости брать точные объемы этих аликвотных частей при условии, что плотность раствора известна. Как и прежде, разбавляют раствор серной кислотой (пл. 1,123 г/см³), добавляют перекись водорода, доливают до метки серную кислоту (пл. 1,123 г/см³) и перемешивают.

Две кюветы с толщиной слоя 1 см, предварительно вымытые хромовой смесью (см. стр. 61), имеющие метки «для раствора сравнения» и «для анализируемого раствора», ополаскивают водой, дважды этиловым спиртом и один раз диэтиловым эфиром (см. примечание). После того как раствор стечет, протирают внешние поверхности кювет замшей. Заполняют обе кюветы раствором сравнения и

измеряют оптическую плотность при длине волны 410 нм. Повторяют замеры с интервалом 1 мин до тех пор, пока показания прибора не станут постоянными. Во все последующие измерения оптической плотности вносят поправку холостого измерения.

Последовательно заполняя кювету для анализируемого раствора стандартными растворами, определяют оптические плотности этих растворов относительно раствора сравнения.

Строят график зависимости относительной оптической плотности от содержания титана (в мг) на 100 мл раствора.

Ход определения. Взвешивают точно 1,5 г пробы. Переносят навеску в стакан и продолжают, как при приготовлении стандартного титанового раствора сравнения. Отбирают аликвотные части анализируемого раствора с предполагаемым содержанием титана ($16,5 \pm 1$ мг) во взвешенные мерные колбы емкостью 100 мл и снова взвешивают колбы, теперь уже с раствором. Продолжают, как при построении калибровочного графика, и измеряют оптическую плотность относительно раствора сравнения.

Содержание титана в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании титана 99%.

Примечание. Решающее значение имеет чистота поверхностей кювет. Поэтому необходимо провести повторные холостые определения. Лучше использовать эти кюветы исключительно для данного анализа. Хорошо зарекомендован для определения титана спектрофотометр «Уникам SP 500».

Объемный метод

Аппаратура и реактивы

Редуктор для определения титана (рис. 9).

Высокоочищенный титан (см. стр. 99).

Гранулы амальгамированного цинка. Помещают 1 кг цинковых гранул в стакан емкостью 2 л. Дважды промывают гранулы водой, затем заливают водой (слой воды должен составлять примерно 1,3 см). Перемешивают 24 г хлорида ртути (II) с 220 мл концентрированной соляной кислоты, переливают этот раствор в стакан с цинком и 2—3 мин перемешивают содержимое стакана деревянной лопаткой. Сливают раствор и промывают цинк водой (декантацией) 12 раз.

Амальгамированный цинк для редуктора Джонса. Несколько раз промывают водой 300 г цинка с размером частиц 20 меш. Заливают цинк слоем воды толщиной 1,3 см и добавляют в шесть приемов 120 мл концентрированной соляной кислоты, содержащей 14 г хлорида ртути (II), встряхивая каждый раз колбу 15 сек. Добавив последнюю порцию раствора хлорида ртути (II), продолжают встряхивать колбу в течение 1,5 мин, сливают раствор и промывают амальгамированный цинк водой (декантацией) 12 раз. Помещают амальгамированный цинк в редуктор Джонса, залитый водой, и дают содержимому прибора отстояться 2 ч. Непосредственно перед использованием активируют восстановитель, промывая его тремя порциями (по 300 мл) соляной кислоты (1 : 9).

Железо-аммонийные квасцы, 0,1 н. раствор. Растворяют 48,4 г железо-аммонийных квасцов $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в 250 мл воды, добавляют 30 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают и переливают в мерную колбу емкостью 1 л. Доливают воду почти до метки, добавляют с небольшим избытком 0,1 н. раствора перманганата калия и доливают воду до метки.

Определяют титр этого раствора по титану (для определения берут 0,2 г высокоочищенного титана) по методике, изложенной ниже.

Ход определения. Взвешивают точно около 0,2 г пробы и переносят навеску в коническую колбу емкостью 250 мл. Добавляют около 20 г гидросульфата калия и 10 капель концентрированной серной кислоты. Нагревают на горелке Бунзена до образования плава. По-

качивая колбу над пламенем, дают расплаву затвердеть ровным слоем на стенках и дне колбы и затем охлаждают. Приливают 100 мл соляной кислоты (1 : 1) и нагревают колбу до тех пор, пока все растворимые сульфаты не перейдут в раствор. Вводят 70 г гранул амальгамированного цинка и кипятят раствор 10 мин.

Пропускают через прибор двуокись углерода со скоростью около 2 л/мин в течение 2 мин, а затем (когда возможно) в течение всего времени определения. Опускают жидкость в редукторе Джонса до уровня цинка, подают в колонку раствор из конической колбы и промывают ее 15 мл соляной кислоты (1 : 9). Дают стечь раствору из редуктора Джонса (3—5 мин), ополаскивают головку редуктора соляной кислотой (1 : 9), а цинковые гранулы в колбе не менее 3 раз этой же кислотой, добавляя ее по 75 мл. Каждую промывную порцию соляной кислоты пропускают через колонку так, чтобы уровень раствора перед добавлением новой порции был выше уровня цинка.

Вводят 25 мл 40%-ного раствора тиоцианата калия из воронки 3, включают магнитную мешалку и, продолжая перемешивать раствор, титруют из бюретки 2 стандартным раствором железо-аммонийных квасцов до появления слабой красно-коричневой окраски. Цвет раствора должен сохраняться не менее 1 мин. Зная титр раствора железо-аммонийных квасцов, рассчитывают содержание титана в пробе.

Воспроизводимость метода 0,2% при содержании титана 99%.

ВОЛЬФРАМ

Для определения 0,05—1,5% вольфрама рекомендуется прямой фотометрический метод. Этот метод основан на реакции взаимодействия ионов пентавалентного вольфрама и тиоцианата с образованием желтого комплекса ¹¹⁴, ¹¹⁵, максимальная оптическая плотность которого наблюдается при 400 нм.

Перед реакцией образования комплекса вольфрам восстанавливают хлоридом олова (IV) в солянокислом растворе ¹¹⁶ или ионами трехвалентного титана.

Пробу сплавляют с гидросульфатом калия и охлажденную массу выщелачивают раствором лимонной кислоты для предотвращения гидролиза солей титана и вольфрама.

Оптическая плотность вольфрамтиоцианатного комплекса слегка уменьшается с повышением температуры. Полного развития окраска достигает через 5 мин и сохраняется в течение 30 мин.

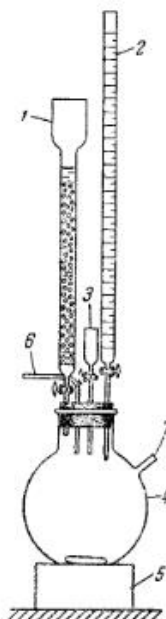


Рис. 9. Редуктор для определения титана:

1 — редуктор Джонса; 2 — бюретка; 3 — воронка; 4 — колба емкостью 1 л; 5 — магнитная мешалка; 6 — трубка для ввода двуокиси углерода; 7 — трубка для выхода двуокиси углерода.

Определению не мешает присутствие до 20% олова и марганца, 10% алюминия, 5% железа и хрома и 1% меди. При содержании молибдена более 0,25% получают завышенные результаты, но введением соответствующего количества молибдена в холостой раствор можно внести поправку на присутствие до 2% молибдена. Ванадий при содержании его более 0,05% вносит значительную ошибку в результаты анализа.

Для анализа титанованадиевых сплавов, содержащих менее 0,05% вольфрама, применяют фотометрический метод, основанный на реакции образования сине-зеленого комплекса вольфрама с толуол-3,4-дитиолом (дитиолом), экстрагируемого изоамилацетатом^{115, 117, 118}. Предварительно ионы вольфрама восстанавливают хлоридом олова в кислом растворе.

Полное развитие окраски достигается в присутствии железа. Небольшие колебания количества хлорида олова, серной кислоты и дитиола мало сказываются на величине оптической плотности комплекса.

Присутствие до 20% олова, марганца и ванадия, 10% алюминия, 5% меди, железа, хрома или никеля не мешает определению. Молибден в особых условиях также образует комплекс, имеющий зеленую окраску, но мешающее влияние молибдена можно подавить предварительной экстракцией молибденилтиоцианата *n*-бутилацетатом, как описано в методике на стр. 104.

Фотометрический метод с применением тиоцианата

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама. Растворяют 0,1794 г вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют раствор водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг вольфрама.

Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл вновь приготовленного раствора содержится 0,01 мг вольфрама.

Хлорид титана, раствор. Растворяют 1,0 г высокоочищенного титана в 50 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и доливают концентрированную соляную кислоту до объема 100 мл. Этот раствор должен быть свежеприготовленным.

Построение калибровочного графика. В четыре конические колбы емкостью 100 мл наливают 2,0; 4,0; 12,0 и 16,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,1 мг W/мл и упаривают растворы досуха. В каждую колбу (и в чистую колбу для холостого анализа) добавляют 1 г высокоочищенного титана и сплавляют его с 8 г гидросульфата калия. Охлаждают расплавы, вводят по 60 мл 20%-ного раствора лимонной кислоты, нагревают до получения прозрачного раствора и охлаждают.

Переливают растворы в мерные колбы емкостью 100 мл и доливают воду до метки. Переносят по 25 мл в мерные колбы емкостью 100 мл, приливают по 25 мл концентрированной соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида титана и по 10 мл 15%-ного раствора тиоцианата аммония. Разбавляют водой до метки и выдерживают растворы при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в течение 5 мин.

Измеряют оптические плотности при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Сплавляют навеску пробы 0,1 г с 8 г гидросульфата калия. Охлаждают расплав, добавляют 30 мл 40%-ного

раствора уксусной кислоты и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Холостой опыт проводят с навеской высокоочищенного титана, соответствующей массе титана, присутствующего в пробе.

Содержание вольфрама в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании вольфрама в пробе 0,4%.

Фотометрический метод с применением дитиола для анализа проб, не содержащих молибден

Реактивы

Хлорид олова (II), 10%-ный раствор. Растворяют 10 г хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно нагревают раствор для ускорения растворения.

Стандартный раствор железа (см. примечание 1). Растворяют 1,5 г высокоочищенного железа в 25 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавляют до объема 100 мл. В 1 мл приготовленного раствора содержится 15 мг железа.

Дитиол. Растворяют 1 г толуол-3,4-дитиола (расплавленного нагреванием до 40°C в открытой ампуле, помещенной в теплую воду) в 100 мл изоамилацетата. Рекомендуется использовать 1 г реактива, но если имеются ампулы более крупной расфасовки, то неиспользованный продукт можно хранить в холодильнике.

Сульфат титана, раствор (см. примечание 1). Растворяют 0,625 г высокоочищенного титана в смеси 125 мл серной (1 : 4) и 1 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревают для ускорения растворения и окисляют раствор небольшим избытком концентрированной серной кислоты. Кипятят раствор для удаления окислов азота, охлаждают и разбавляют водой до 250 мл.

Построение калибровочного графика. Для анализа проб, содержащих 0,05—0,8% вольфрама. В пять конических колб емкостью 100 мл помещают по 5 мл раствора сульфата титана, добавляют 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,01 мг W/мл (см. приготовление раствора на стр. 102). Раствор в пятой колбе используют для холостого анализа. Добавляют по 1 мл раствора железа, упаривают растворы до появления паров серной кислоты и охлаждают. Вводят по 5 мл 10%-ного раствора хлорида олова и ставят колбы на баню с кипящей водой, взбалтывая растворы через каждые 4 мин. Приливают по 10 мл раствора дитиола и продолжают нагревание на водяной бане 10 мин, но взбалтывая гораздо реже. Охлаждают растворы до 30°C , переливают в делительные воронки, ополаскивают колбы тремя порциями изоамилацетата по 2 мл, переливая каждую порцию в делительные воронки. Встряхивают воронки и дают фазам отстояться. Сливают водный (нижний) слой, промывают изоамилацетатную фазу двумя порциями соляной кислоты (4 : 1) по 10 мл и сливают водную фазу.

Переносят изоамилацетатные фазы, содержащие вольфрам, в сухие мерные колбы емкостью 50 мл, разбавляют до метки изоамилацетатом и перемешивают.

Измеряют оптические плотности при длине волны 630 нм в кюветах с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Для анализа проб, содержащих 0,002—0,08% вольфрама. В пять конических колб емкостью 100 мл наливают по 25 мл раствора сульфата титана, добавляют 1,25; 2,5; 3,75 и 5,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,01 мг W/мл. Раствор в пятой колбе используют для холостого анализа. Добавляют по 1 мл раствора железа и продолжают, как при построении предыдущего графика, но переливают конечный раствор изоамилацетата, содержащий вольфрам, в сухие мерные колбы емкостью 25 мл.

Ход определения. Определение 0,05—0,8% вольфрама.

Растворяют навеску пробы 0,25 г в смеси 50 мл серной (1 : 4)

и 0,5 мл борофтористоводородной кислот. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения, окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают воду до метки. Переносят 5 мл раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 1 мл раствора железа и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама в пробе находят по калибровочному графику.

Определение 0,002—0,08% вольфрама. Растворяют навеску пробы 0,25 г в смеси 50 мл серной (1 : 4) и 0,5 мл борофтористоводородной кислот. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения, окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают воду до метки. Переносят 25 мл раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 1 мл раствора железа и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании вольфрама в пробе 0,04%.

Фотометрический метод с применением дитиола для анализа проб, содержащих молибден

Построение калибровочных графиков (см. примечание 2). Для определения 0,05—0,8% вольфрама. В пять химических стаканов емкостью 150 мл наливают по 5,0 мл раствора сульфата титана и в четыре из них 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,01 мг W/мл. Раствор в пятой колбе используют для холостого определения. Добавляют по 2 мл концентрированной серной кислоты, упаривают растворы до появления паров серной кислоты, охлаждают, вводят по 10 мл воды, 0,5 г тиогликолевой кислоты (1 : 1), по 1 мл 20%-ного раствора тиоцианата калия и дают постоять в течение 15 мин.

Переливают растворы в делительные воронки емкостью 100 мл, ополаскивают стаканы небольшим количеством *n*-бутилацетата и переливают в те же воронки. Доливают в делительные воронки еще по 25 мл *n*-бутилацетата и встряхивают приблизительно 1 мин. Сливают нижний водный слой в конические колбы емкостью 100 мл, добавляют по 1 мл раствора железа, упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, снова упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Приливают по 5 мл 10%-ного раствора хлорида олова и продолжают, как при построении калибровочного графика (см. стр. 103).

Для определения 0,002—0,08% вольфрама. В пять стаканов емкостью 150 мл наливают по 25 мл раствора сульфата титана, добавляют 1,25; 2,5; 3,75 и 5,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,01 мг W/мл. Раствор в пятой колбе используют для холостого определения. Упаривают растворы до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют по 10 мл воды и продолжают, как при построении предыдущего калибровочного графика, но переливают слой изоамилацетата, содержащий вольфрам, в сухие мерные колбы емкостью 25 мл.

Ход определения. *Определение 0,05—0,8% вольфрама.*

Растворяют навеску пробы 0,25 г в смеси 50 мл серной (1 : 4) и 0,5 мл борофтористоводородной кислот. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы, окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Переносят 5 мл раствора в стакан емкостью 150 мл, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама в пробе находят по калибровочному графику.

Определение 0,002—0,08% вольфрама. Растворяют навеску пробы 0,25 г в смеси 50 мл серной (1 : 4) и 0,5 мл борофтористоводородной кислот. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы, окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Переносят 25 мл раствора в стакан емкостью 150 мл, упаривают до появления паров серной кислоты и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании вольфрама в пробе 0,04%.

Примечания. 1. Эти растворы нельзя считать стандартными, так как они не отвечают той степени точности, которая предъявляется к стандартным растворам.

2. В этом методе имеются небольшие практически постоянные потери вольфрама. Для компенсации возможной ошибки калибровочные графики необходимо строить в тех же условиях, в которых проводится анализ раствора.

ВАНАДИЙ И ХРОМ

Ванадий и хром определяют объемными методами. Один из них, описанный на стр. 106, применим для анализа титана, содержащего, помимо прочих примесей, в допустимых количествах только хром или только ванадий. Однако метод неприменим при совместном присутствии указанных элементов.

Второй метод, описанный на стр. 107, можно использовать при одновременном присутствии ванадия и хрома в титане.

В обоих методах ванадий и хром сначала окисляют до высших валентных состояний кипячением слабосернистого раствора, полученного после растворения пробы, со смесью персульфата аммония и нитрата серебра¹¹⁹⁻¹²¹. В раствор добавляют сульфат марганца в количестве, достаточном для образования при последующем окислении перманганата. Образование перманганата указывает на полное окисление хрома и ванадия. Избыток персульфата разлагают кипячением раствора, а избыток перманганата селективно восстанавли-

вают нитритом натрия. Избыток нитрита в свою очередь разлагают добавлением мочевины.

В первом методе определение ванадия или хрома завершается титрованием раствора стандартным раствором соли Мора с дифениламиносульфонатом¹²²⁻¹²⁴.

Второй метод аналогичен первому до стадии разложения нитрита. К раствору приливают измеренное количество стандартного раствора соли Мора для перевода хрома и ванадия соответственно в трех- и четырехвалентное состояние. Затем избыток соли Мора оттитровывается стандартным раствором перманганата калия, окисляющим также ванадий до пятивалентного состояния, и определяют содержание хрома в пробе.

Очень небольшой избыток перманганата восстанавливают нитритом натрия, избыток нитрита разлагают мочевиной и количественно восстанавливают ванадий до четырехвалентного состояния стандартным раствором соли Мора с дифениламиносульфонатом.

Оба метода применимы для анализа проб, содержащих более 0,1% хрома или ванадия.

Объемный метод определения хрома или ванадия в пробах, содержащих один из указанных элементов

Реактивы

Соль Мора, 0,025 н. раствор. Растворяют 10 г соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до 1 л. Ежедневно определяют титр этого раствора по 0,025 н. раствору бихромата калия, как описано в методике анализа.

Бихромат калия, 0,025 н. раствор. Растворяют 1,226 г бихромата калия, высушенного при 140—150 °С, в воде и разбавляют водой до 1 л.

Натрийдифениламиносульфонат. Растворяют 0,32 г барийдифениламиносульфоната в 90 мл воды, добавляют 0,5 г сульфата натрия, растворенного в 10 мл воды, и перемешивают. Дают осадку отстояться, затем отфильтровывают.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 1 г (см. примечание 1) в 100 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревают для ускорения растворения, доливая воду для поддержания постоянного уровня раствора, окисляют небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, и кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота. Доливают горячую воду до объема 150 мл и добавляют 10 мл 4%-ного раствора нитрата серебра, 1 мл 0,5%-ного раствора сульфата марганца $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и 25 мл 10%-ного раствора персульфата аммония. Осторожно кипятят раствор 2—3 мин и охлаждают.

Добавляют по каплям 0,4%-ный раствор нитрита натрия только до исчезновения окраски перманганата и приливают небольшой избыток раствора нитрита (3—5 капель). Тотчас же вводят 1 г мочевины, взбалтывают раствор до растворения реагента и дают ему отстояться 5 мин. Приливают 1 мл раствора дифениламиносульфоната (см. примечание 2) и титруют 0,025 н. раствором соли Мора (см. примечание 3). В точке эквивалентности пурпурная окраска

раствора переходит в зеленую; 1 мл 0,025 н. раствора соли Мора соответствует 1,274 мг ванадия и 0,4334 мг хрома.

Воспроизводимость метода 0,03% при содержании определяемого элемента в пробе 2%.

Определение хрома и ванадия при совместном присутствии

Реактивы

Перманганат калия, 0,025 н. раствор. Растворяют 3,16 г перманганата калия в воде и разбавляют раствор до объема 1 л (см. примечание 4). Отбирают 250 мл этого раствора, разбавляют водой до 1 л и определяют титр полученного раствора. Для этого растворяют 50 мг (точную навеску) трехоксида мышьяка, высушенной при 105 °С в 10 мл 20%-ного раствора гидроксида натрия, добавляют 100 мл воды, 10 мл концентрированной соляной кислоты, 1 каплю 0,05%-ного раствора иодида калия и титруют холодный раствор перманганатом калия. В начале и в конце титрования перманганат вводят медленно. Во время титрования энергично перемешивают раствор.

Ход определения. Определение хрома. Растворяют навеску пробы 1 г в 100 мл серной кислоты (1 : 4) и продолжают определение, как описано в предыдущей методике, кончая словами: «Тотчас же вводят 1 г мочевины, взбалтывают раствор до растворения реагента и дают ему отстояться 5 мин». Титруют бихромат небольшим избытком 0,025 н. раствора соли Мора (см. примечание 3), затем проводят обратное титрование 0,025 н. раствором перманганата калия до появления бледно-розовой окраски, не исчезающей по крайней мере в течение 1 мин.

1 мл 0,025 н. раствора соли Мора соответствует 0,4334 мг хрома. Воспроизводимость метода 0,02% при содержании хрома в пробе 2%.

Определение ванадия. К раствору после определения хрома добавляют по каплям 0,4%-ный раствор нитрита натрия до исчезновения розовой окраски перманганата, затем небольшим избытком раствора нитрита (3—5 капель) и дальше продолжают, как указано в методике на стр. 106.

1 мл 0,025 н. раствора соли Мора соответствует 1,274 мг ванадия.

Примечания. 1. Если проба с трудом растворяется в серной кислоте, переносят ее в небольшую платиновую чашку и добавляют по каплям 25 мл фтористоводородной кислоты (1 : 3). После бурной реакции окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям; охлаждают, вводят 15 мл серной кислоты (1 : 4), упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Обрабатывают остаток 85 мл серной кислоты (1 : 4), переливают раствор в стакан, разбавляют водой до 150 мл и продолжают, как описано в методике.

2. Можно также добавить таблетку окисленного натрийдифениламиносульфоната; этот реактив выпускается промышленностью под названием «анодонд». Каждая таблетка весит 0,1 г и содержит около 1 мг активного компонента. Содержание определяемых элементов в индикаторе обычно настолько мало, что ими можно пренебречь.

3. Для анализа проб, содержащих более 3% ванадия или хрома, используют 0,1 н. раствор.

4. Желательно дать полученному раствору отстояться не менее 48 ч и отфильтровать его через прокаленный асбест. При отсутствии гидратированной двуокиси марганца раствор более стабилен. Было замечено, что стабильный раствор можно получить быстрее, если раствор, содержащий растворенный реагент, прокипятить, затем охладить и отфильтровать.

ЦИНК

Для определения не более 1% цинка^{55, 125} можно использовать атомно-абсорбционный метод. Обычно применяют пламя на основе смеси воздуха и светильного газа, так как оно более чувствительно, чем воздушно-ацетиленовое пламя. Диспергирующая горелка изготовляется из нержавеющей стали. Латунную горелку применять нельзя, так как латунь подвергается воздействию галогенидных кислот, в результате чего цинк улетучивается¹²⁶.

Ни один из обычных компонентов титановых сплавов не мешает анализу.

При содержании цинка 0,1—2%, его можно определять полярографическим методом. Цинк дает четко определяемую восстановительную волну при потенциале — 1,2 в на фоне аммиачно-хлоридного раствора. Осаждающаяся гидроокись титана не мешает анализу. Для удаления кислорода в раствор добавляют сульфит натрия^{127, 128}.

Атомно-абсорбционный метод

Аппаратура и реактивы

Для анализа используется спектрофотометр с пламенем на основе смеси воздуха и светильного газа (или с воздушно-ацетиленовым пламенем), лампа с цинковым полым катодом (излучение лампы с полым катодом модулируется) и монохроматор с фотоумножителем в качестве детектора. Условия работы:

Ток лампы, ма	10
Пламя	Чистое, голубое, окислительное
Длина волны, Å	2138
Ширина щели, мм	0,1 мм (3 мм для установки Перкина—Элмера, модель 303)

Стандартный раствор цинка. Растворяют 0,1 г высокочистого цинка в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), охлаждают раствор и разбавляют его до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 100 мкг цинка.

Построение калибровочного графика. В шесть мерных колб емкостью 100 мл помещают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл стандартного раствора цинка и разбавляют водой до метки.

Включают лампу с полым катодом и зажигают горелку. Когда лампа прогреется, впрыскивают в пламя воду и затем по очереди шесть растворов. Берут отсчеты для всех растворов как средние из пяти измерений. Интенсивность излучения, полученную при анализе стандартного раствора цинка, содержащего 0,001% цинка, обозначают А.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,25 г в 10 мл теплой соляной кислоты (1 : 1), содержащей несколько капель боровофтористоводородной кислоты, переливают охлажденный раствор в мер-

ную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Одновременно проводят холостой анализ.

Берут отсчет для холостого и анализируемого растворов и стандартного раствора, содержащего 0,001% цинка, как при построении калибровочного графика. Стандартный 0,001%-ный раствор цинка анализируют параллельно с основными пробами и обозначают интенсивность через В.

Вычитают отсчет для холостого раствора из отсчета для анализируемого раствора пробы. Вводят поправку в скорректированную величину (см. примечание на стр. 56) и рассчитывают содержание цинка в пробе.

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании цинка в пробе 1%.

Полярографический метод

Реактивы

Раствор фона. Растворяют 0,1 г желатины, 30 г хлорида калия и 20 г сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в теплой воде. Охлаждают раствор и разбавляют водой до объема 250 мл.

Стандартный раствор цинка. Растворяют 0,25 г цинка в 25 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,25 мг цинка.

Ход определения. Параллельно с каждой партией проб готовят холостой раствор и в качестве контрольного—раствор высокочистого титана с добавкой предполагаемого содержания цинка.

Растворяют навеску пробы 0,5 г в смеси 25 мл соляной (1 : 1) и 0,5 мл боровофтористоводородной кислот. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения, окисляют 0,25 мл концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают и переливают в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавляют 25 мл аммиачного раствора, охлаждают, доливают 25 мл раствора фона, разбавляют до метки водой и дают осадку осесть. Переливают часть раствора в полярографическую ячейку и снимают полярограмму при 25 °С.

Условия съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	—1,0
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	1/128 или 1/256

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание цинка в пробе, зная высоту волны цинка, полученную в контрольном анализе.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании цинка в пробе 0,5%.

ЦИРКОНИЯ

Для определения более 0,5% циркония используется весовой метод, основанный на осаждении фосфата циркония¹²⁹. Осаждение проводят из слабосернокислого раствора, содержащего перекись

водорода для подавления мешающего влияния титана. Если после добавления вторичного фосфата аммония дать анализируемому раствору постоять в течение нескольких часов при 40 °С, то происходит количественное осаждение. Осадок затем прокаливают и взвешивают в виде пирофосфата циркония. Гафний также осаждается количественно. Соосаждается с цирконием и присутствующее в растворе олово. Содержание ниобия и вольфрама до 1% не мешают анализу.

Цирконий может быть осажден и в виде тетраминдалата, тогда содержание его определяется весовым методом после прокаливания осадка до двуокиси циркония¹⁹⁰. Осаждение проводят из слабосолянокислого раствора. Использование сернокислого раствора не допускается, так как в присутствии большого количества сульфат-, фторид-, тартрат-, цитрат- или оксалат-ионов получают заниженные результаты.

Полное осаждение тетраминдалата циркония достигается, если перед фильтрацией дать раствору постоять около 1 ч при 80—85 °С. В осадке всегда содержится некоторое количество титана, который отделяют растворением тетраминдалата циркония в аммиачном растворе. Нерастворимую гидроокись титана отфильтровывают, а из фильтрата вновь осаждают тетраминдалат циркония. Гафний также количественно осаждается миндальной кислотой.

Определению циркония не мешает присутствие до 12% олова, 5% алюминия и молибдена и до 0,5% кремния. Следовательно, указанный метод можно применять для анализа многих титановых сплавов, но необходимо обращать внимание на детали метода.

Для определения 0,5—6% циркония применяют фотометрический метод, основанный на реакции цирконил-ионов с ализариновым красным S в солянокислом растворе¹⁹¹. С увеличением содержания титана в анализируемом растворе оптическая плотность комплекса возрастает, но это можно компенсировать добавлением титана в холстой и калибровочные растворы.

Определению циркония не мешает присутствие до 12% олова, 5% меди и алюминия, 2% молибдена и 1% железа.

Фотометрический метод отличается простотой, требует немного времени, им предпочитают пользоваться в тех случаях, когда приходится анализировать много проб.

Весовой метод (фосфатный)

Реактивы

Фосфат аммония, раствор. К 180 мл серной кислоты (1 : 4) добавляют 25 мл 10%-ного раствора однозамещенного фосфата аммония.

Ход определения. Растворяют навеску пробы 1 г (см. примечание) в 50 мл серной кислоты (1 : 4), осторожно нагревают для ускорения растворения, поддерживая постоянный уровень раствора и доливая воду до тех пор, пока проба не растворится полностью, затем охлаждают, разбавляют водой до объема 150 мл и добавляют 15 мл 20%-ного раствора перекиси водорода. Перемешивают содер-

жимое стакана и вводят по каплям, продолжая перемешивать, 25 мл 10%-ного раствора однозамещенного фосфата аммония. Нагревают раствор до 40 °С и выдерживают его при этой температуре не менее 3 ч.

Фильтруют теплый раствор через фильтр из бумаги ватман № 541, промывают осадок холодным промывным фосфатным раствором до исчезновения в промывном растворе желтого пертитаната и еще 3 раза 5%-ным раствором нитрата аммония.

Переносят фильтр с осадком в предварительно взвешенный небольшой платиновый тигель, высушивают и обугливают фильтр с обычными предосторожностями. Прокаливают осадок при 100 °С не менее 30 мин, охлаждают и взвешивают осадок окиси циркония.

Воспроизводимость метода 0,08% при содержании циркония 5%.

Примечание. Указанную навеску берут при содержании циркония 0,5—2%. Если содержание циркония выше 2%, навеска пропорционально уменьшается.

Весовой метод с применением миндальной кислоты

Реактивы

Миндальная кислота, 2%-ный раствор. Растворяют 2 г миндальной кислоты в 100 мл соляной кислоты (1 : 9).

Ход определения. Растворяют навеску пробы 0,5 г (см. примечание) в 60 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно нагревая для ускорения растворения, окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота и слегка охлаждают. Добавляют 35 мл 15%-ного раствора миндальной кислоты и разбавляют водой до объема 150 мл. Выдерживают раствор 1 ч при 80—85 °С до полного осаждения осадка и получения прозрачного раствора. Отфильтровывают теплый раствор через фильтр из бумаги ватман № 42, трижды промывают осадок холодным 2%-ным раствором миндальной кислоты. Растворяют осадок на фильтре, сливая раствор в тот же стакан, в котором проводилось осаждение, тремя порциями по 30 мл аммиачного раствора (1 : 4) и дважды промывают бумажный фильтр раствором аммиака (1 : 9).

Добавляют 25 мл 15%-ного раствора миндальной кислоты, 3 капли 0,1%-ного раствора метилового красного, нейтрализуют раствор, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту и приливают избыток соляной кислоты 10 мл. Перемешивают и снова выдерживают при 80—85 °С до полного осаждения осадка. Фильтруют теплый раствор через фильтр из бумаги ватман № 42 и промывают осадок 6 раз холодным 2%-ным раствором миндальной кислоты.

Переносят фильтр с осадком в предварительно взвешенный небольшой платиновый тигель, высушивают, обугливают фильтр, соблюдая все необходимые меры предосторожности. Прокаливают осадок при 1000 °С не менее 30 мин, затем охлаждают и взвешивают осадок окиси циркония.

Воспроизводимость метода 0,08% при содержании циркония 5%.

Примечание. Указанную навеску берут при анализе проб, содержащих 4—10% циркония. Если содержание циркония ниже 4%, навеска пропорционально увеличивается. В этом случае метод может быть применен для определения до 0,5% циркония.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор циркония. Растворяют 9,30 г нитрата циркония (см. примечание) в концентрированной соляной кислоте и доливают эту кислоту до объема 1 л.

Определяют точное содержание циркония в 5 мл раствора по фосфатному методу (см. стр. 110).

В 1 мл раствора содержится 2,5 мг циркония (теоретическое содержание).

Ализариновый красный S, 0,15%-ный раствор. Растворяют 1,5 г реактива в 300 мл горячей воды, охлаждают и фильтруют через бумажную массу. Разбавляют фильтрат до объема 1 л и снова фильтруют через бумажную массу.

Построение калибровочного графика. В шесть стаканов емкостью 250 мл помещают по 0,2 г чистого промышленного титана и добавляют в пять из них 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора циркония. Оставшуюся навеску титана используют для холостого анализа. Добавляют во все стаканы по 45 мл концентрированной соляной кислоты и осторожно нагревают до полного растворения титана. Окисляют растворы тремя каплями концентрированной азотной кислоты и нагревают почти до кипения в течение 10 мин, но не кипятят во избежание гидролиза. Снимают стаканы с горячей плитки, переливают растворы в мерные цилиндры емкостью 100 мл и разбавляют концентрированной соляной кислотой до объема 55 мл. Переливают растворы в мерные колбы емкостью 100 мл, промывают цилиндры и стаканы водой; все растворы после промывок сливают в те же колбы и доливают воду до метки.

В мерные колбы емкостью 100 мл переносят 5 мл раствора, добавляют по 10 мл раствора ализаринового красного S, 8 мл воды и выдерживают колбы при 70—80 °С на водяной бане 5 мин. Снимают колбы и дают постоять при комнатной температуре 20 мин. Разбавляют растворы до метки водой и измеряют оптические плотности при длине волны 560 нм в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Навеску пробы 0,2 г растворяют в 45 мл концентрированной соляной кислоты, осторожно нагревают для ускорения растворения пробы и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Параллельно с каждой партией проб выполняют холостое определение с 0,2 г промышленного титана.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании циркония 5%.

Примечание. Использовать чистый цирконий нецелесообразно, так как металл с трудом растворяется в растворителях, удобных для последующего анализа.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Спектрографический метод предназначен главным образом для полуколичественной оценки содержания металлических примесей, но он может быть применен и для идентификации титановых сплавов. В этом методе используется источник излучения, разработанный¹³²

Британской Исследовательской Ассоциацией Цветных металлов (В. N. F.). Анализируемый образец должен иметь толщину не более 2,5 мм и плоскую поверхность площадью не менее 1,6 см², но можно подобрать такие условия возбуждения, которые дадут возможность анализировать крупную стружку. При анализе стружки точность метода, конечно, снижается.

Если требуется высокая чувствительность определения примесей, можно использовать метод, аналогичный методу, предназначенному для определения примесей в твердом цирконии (см. стр. 169). Пределы чувствительности те же, что и при анализе циркониевых проб.

Аппаратура

Спектрограф.

Источник, разработанный В. N. F.

Компаратор спектра.

Электрод, графитовый стержень диаметром 6,36 мм (например, стержни, выпускаемые фирмой «Johnson, Matthey», JM4B).

Эталоны

В качестве эталонов служат твердые образцы известного состава (определенного химически), подобного составу анализируемых проб, желательны с толщиной не более 2,5 мм и с плоской поверхностью не менее 1,6 см².

Ход определения. Подготовка образцов и электродов.

Поверхность компактных образцов должна быть обработана напильником или шлифовальным кругом. Чтобы снизить до минимума вероятность загрязнения пробы, напильник или шлифовальный круг используются исключительно для этой цели. При анализе стружки ее погружают на 2—3 мин во фтористоводородную кислоту (1 : 10), промывают водой, затем ацетоном и высушивают.

Приготавливают новые противэлектроды, заточивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают спектры в следующем режиме:

Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мГн	0,06
Полярность образца	Отрицательная
Ширина щели, мм	0,015
Зазор, мм	2

Ниже приведены дополнительные параметры:

	Емкость, мкФ	Расстояние между источником и щелью, см	Продолжительность предварительного обжаривания, сек	Экспозиция, сек
Титан				
компактный образец	200	38	10	40
стружка	200	20	2	10
Титановый сплав				
компактный образец	100	38	10	40
стружка	100	20	2	10

Для анализа используют фотографическую пластинку «Ильфорд № 40» или «Кодак В10». Проявляют пластинку при $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в течение 2 мин в проявителе Джонсона «Универсол» (15 + 85), затем промывают, фиксируют, снова промывают и высушивают в чистой атмосфере.

Оценка спектра. Сравнивают линии (табл. 2) в спектре образца со стандартным спектром и оценивают концентрации каждого элемента.

Таблица 2. Определение примесей в титановых сплавах

Элементы	Концентрации, %	Контрольные линии, Å	Линии мешающих элементов, Å
Al	0,01—5,0	3092,7, 2660,4 2373,4, 2378,4	3093,1 (V)
Cr	0,02—1,0	2835,6, 2843,3	
Co	0,01—0,5	2424,9	
Cu	0,01—1,0	2247,0	
Fe	0,03—0,5	2395,6, 2382,0	
Mg	0,01—0,05	2852,1	2852,8 (Zr)
Mn	0,01—5,0	2949,2, 2605,7	
Mo	1,0—15,0	2871,5	
Ni	0,05—1,0	3414,8, 2316,0	
Pd	0,1—0,5	2476,4, 3421,2	
Si	0,01—0,1	2881,6	
Sn	0,1—13,0	2421,7, 2429,5 3034,1	3034,2 (Cr)
W	0,05—1,0	2397,1	
V	0,05—4,0	2893,3, 2688,0	
Zr	0,05—0,5	2700,1	

Визуальный метод с использованием спектрографа

Этот метод применяют для быстрой идентификации сплавов. Метод основан на визуальном наблюдении спектральных линий одного или нескольких компонентов сплава.

АППАРАТУРА

Спектроскоп «Фузес Металл» — визуальный спектроскоп с высокой разрешающей способностью; диапазон измеряемых длин волн от 4000 до 7000 Å. В нем имеются две искровые опоры. В одной из них закрепляется эталон с известным составом, во второй — анализируемый образец. Источник дает отдельные разряды для каждого образца. Спектры испускания рассматривают через специальный окуляр и сравнивают их.

Источник, дуга переменного тока.

Электроды, графитовые диски.

Эталоны

Эталонами служат титановые сплавы с известным содержанием примесей:

Марка сплава	Содержание примесей, %	Марка сплава	Содержание примесей, %
Ti230	Cu, 2	314C	Mn, 2; Al, 2
Ti205	Mo, 15	Ti680	Sn, 11; Mo, 4;
Ti317	Sn, 2,5; Al, 5		Al, 2,25; Si, 0,2
Ti318A	V, 4; Al, 6	Ti679	Sn, 11; Mo, 1; Zr 5;
Ti314A	Mn, 4; Al, 4,5		Al, 2,25; Si, 0,25

Эталоны, как и анализируемые образцы, должны иметь плоскую поверхность площадью не менее $4,83\text{ см}^2$ и толщину не более 2,5 мм.

Ход определения. Подготовка образца и электродов.

Поверхность образцов должна быть свежеработана напильником или шлифовальным кругом. Чтобы снизить до минимума вероятность загрязнения пробы, напильник и шлифовальный круг должны использоваться исключительно для этих целей.

Съемка спектра и его оценка. Устанавливают сопротивление, которое при зоре между электродами, равном 2 мм, позволяет создать ток силой 9—10 а.

Если требуется только подтвердить, что данный сплав отвечает номинальному составу, закрепляют эталон на одной искровой опоре, а анализируемый — на другой. Возбуждают оба образца (конструкция спектрографа позволяет сделать это одновременно). Убедившись в том, что оба спектра подобны, устанавливают присутствие (или отсутствие) сомнительных компонентов (табл. 3). При идентификации алюминийемарганцевых сплавов 314А и 314С в качестве основной линии сравнения используют линию титана 4758 Å.

Таблица 3. Идентификация титановых сплавов

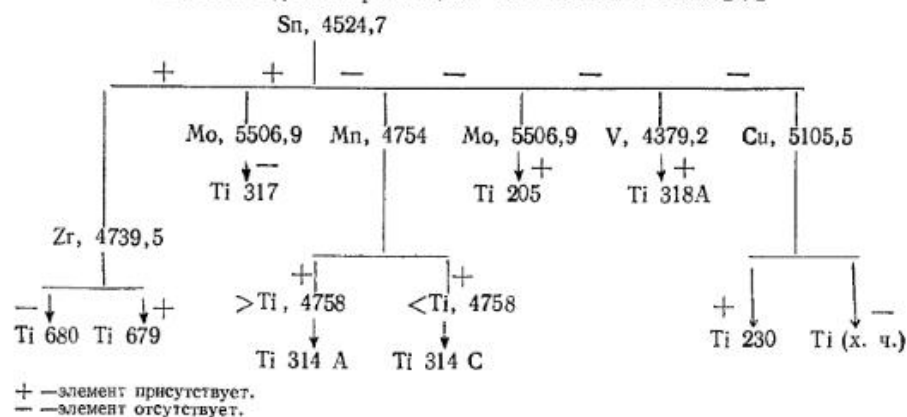
Продукты	Присутствует		Отсутствует	
	элемент	линия, Å	элемент	линия, Å
Титан х. ч.			Cu	5105,5
			Mo	5506,5
			Sn	4524,7
			V	4379,2
			Mn	4754,0
Сплавы				
Ti230	Cu	5105,5		
Ti205	Mo	5506,5	Mn	4754,0
			Sn	4524,7
Ti317	Sn	4524,7	Mo	5506,5
Ti318A	V	4379,2		
Ti314A*	Mn	4754,0		
Ti314C**	Mn	4754,0		
Ti680	Sn	4524,7	Zr	4739,5
	Mo	5506,5		
Ti679	Mo	5506,5		
	Zr	4739,5		

* Если интенсивность линии марганца при 4754 Å выше, чем интенсивность линии титана при 4758 Å, это указывает на то, что марка сплава Ti314 А.

** Если интенсивность линии марганца ниже интенсивности линии титана при 4758 Å, это указывает на то, что марка сплава Ti314С.

Для идентификации сплавов неизвестного состава лучше пользоваться схемой, приведенной ниже. Неизвестный сплав идентифицируется в соответствии со схемой по присутствию или отсутствию характеристических линий.

Схема идентификации титановых сплавов



КАПЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Метод капельного анализа дает возможность идентифицировать титан и его сплавы, содержащие олово, марганец, ванадий, медь и молибден. Способы непосредственного определения алюминия не найдены, но тройные сплавы, содержащие алюминий, легче идентифицировать по положительной реакции с другими металлами, сопутствующими алюминию, например с оловом в титаналюминий-оловянных сплавах и ванадием в титаналюминийванадиевых сплавах¹³⁴.

Реактивы

Смесь фтористоводородной и азотной кислот. Разбавляют 5 мл фтористоводородной кислоты до объема 50 мл, добавляют 30 мл концентрированной азотной кислоты. Хранят смесь в полиэтиленовой посуде и приготавливают ее заново через каждые 2—3 дня.

Дитиол. Растворяют 0,2 г толуол-3,4-дитиола (дитиола) в 100 мл 1%-ного раствора щелочи и добавляют несколько капель тиогликолевой кислоты. Этот раствор не стоек; он должен быть свежеприготовленным.

Азотная кислота, концентрированная (свободная от азотистой кислоты). Непосредственно перед использованием к 10 мл концентрированной азотной кислоты добавляют 0,5—1 г мочевины (т. е. количество мочевины, достаточное для получения насыщенного раствора).

Раствор натрийдитиокарбамата. Растворяют 0,2 г реагента и 5 г цитрата аммония в 60 мл воды, добавляют 10 мл раствора аммиака и разбавляют до объема 100 мл.

Смесь растворов тиоцианата аммония и хлорида олова. Растворяют 20 г тиоцианата аммония в воде и разбавляют до объема 50 мл.

Растворяют 20 г хлорида олова $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл соляной кислоты (1 : 1). Смешивают два раствора. Этот реагент необходимо приготавливать ежедневно.

Ход определения. На чистую поверхность металла (зачищенную тонкой наждачной бумагой) наносят стеклянной палочкой каплю кислоты. При определении олова или марганца используют борофтористоводородную кислоту (1 : 1), при определении олова или меди — борофтористоводородную кислоту (2 : 5), а при определении мо-

либдена — смесь азотной и фтористоводородной кислот. Через 3 мин продолжают анализ, как описано ниже.

Определение олова. На поверхность металла наносят каплю азотной кислоты (1 : 6), затем одну каплю раствора дитиола. Появление розово-красной окраски указывает на тройной сплав Ti—Al—Sn. Окраска не появляется на титане и его сплавах, за исключением сплавов Ti—Al—V и Ti—Al—Mn, на поверхности которых через 3—4 мин появляется коричневое пятно.

Определение марганца. На поверхность металла наносят одну каплю концентрированной азотной кислоты. Намочив кончик тонкой стеклянной палочки, вносят ее в порошок висмутата натрия. На конце палочки образуется небольшая затвердевшая капля, которую переносят в каплю на поверхности анализируемого металла, но не перемешивают с ней. Если присутствует марганец, через 1—2 мин появляется розовая окраска. Висмутат натрия надо вводить тотчас после добавки азотной кислоты. На поверхности титана и его сплавов, не содержащих марганец, окраска не появляется.

Определение ванадия. На поверхность металла наносят каплю 10%-ного раствора гексацианоферрата калия. В присутствии ванадия появляется красно-коричневый осадок. Титан и его сплавы образуют зеленый, желто-зеленый или желто-коричневый осадок.

Определение меди. На поверхность металла наносят одну каплю азотной кислоты (1 : 1) и через 2 мин добавляют одну каплю раствора натрийдитиокарбамата. Появление желтой окраски указывает на присутствие меди. На поверхности сплавов Ti—Al—Sn и Ti—Al—Mn через 2 мин после добавления раствора диэтилдитиокарбамата в пятне появляется светло-коричневая окраска.

Определение молибдена. На поверхность металла наносят одну каплю смеси растворов тиоцианата аммония и хлорида олова. В присутствии молибдена появляется ярко-красная окраска. Через 30 сек окраска исчезает. Титан и его сплавы дают желтую окраску.

Рекомендуется проводить параллельные испытания с образцами известного состава.

ЦИРКОНИЙ, ГАФНИЙ И ИХ СПЛАВЫ

ТИПИЧНЫЙ СОСТАВ ЦИРКОНИЕВЫХ
И ГАФНИЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Реакторные сорта циркония Zr10, Zr20, Zr30 содержат следующие легирующие компоненты:

	Sn	Fe	Cr	Ni	Cu	Mo
Zr10, %	—	—	—	—	—	—
Zr20, %	1,20—1,70	0,07—0,20	0,05—0,15	0,03—0,08	—	—
Zr30, %	—	—	—	—	0,46—0,66	0,50—0,60

Ниже дается содержание (в %) элементов — примесей в циркониевых сплавах:

N	0,0030	Mn	<0,0015
Al	0,0050	Cu	0,0025
B	<0,00004	Mo	<0,0025
V	<0,0030	Na	<0,0010
H ¹	<0,0015	Ni	<0,0040
W	<0,0030	Sn	<0,010
Hf	0,0065	Редкоземельные эле- менты (в сумме)	<0,0005
Fe	0,050	Pb	<0,002
Cd	<0,00004	Ti	0,0025
Ca	<0,003	C	0,012
O	0,09—0,12	U	<0,00035
Co	<0,0015	P	<0,0025
Si	<0,0025	Cl	<0,002
Li	<0,0001	Cr	0,010
Mg	<0,0010	Zn	0,0015

Типичный состав примесей в гафниева стружке (в %), рафинированной иодидным методом:

N	<0,0010	Mn	<0,0010
Al	<0,0050	Cu	<0,0025
B	0,00005	Mo	<0,0010
V	<0,0010	Ni	<0,0050
H	<0,0005	Sn	<0,0030
W	<0,0020	Pb	<0,0010
Fe	<0,0100	Ti	0,0070
Cd	<0,00025	C	0,0020
Ca	<0,0050	U	<0,0001
O	0,0100	Cl	0,0020
Co	<0,0010	Cr	<0,0010
Si	<0,0050	Zr	2,5—3
Mg	<0,0010		

Для определения 0,02—0,5% алюминия применяют фотометрический метод. Пробу растворяют в разбавленной серной кислоте, купферонат циркония или гафния экстрагируют хлороформом, а в водном растворе с помощью алюминона определяют алюминий.

Если содержание алюминия ниже 0,02%, анализ проводят спектральными (см. стр. 169, 172) или фотометрическими методами с использованием ионообменной смолы.

В фотометрическом методе алюминий предварительно отделяют от циркония или гафния пропусканием разбавленного фтористоводородного солянокислого раствора, полученного после растворения пробы, через сильноосновную анионообменную смолу^{135, 136}. При десорбции основной металл остается на смоле, а алюминий и некоторые другие элементы переходят в элюирующий раствор. Далее электролизом с ртутным катодом отделяют железо и другие мешающие примеси, а в растворе определяют алюминий по реакции с алюминоном.

Объемный метод предназначен для анализа сплавов, содержащих более 0,5% алюминия. Гидроокись циркония (или гафния) предварительно осаждают из щелочного раствора, а алюминий, оставшийся в растворе, затем осаждают в виде 8-оксихинолята и определяют бромированием.

Фотометрический метод
определения 0,02—0,5% алюминия

Реактивы и построение калибровочного графика описаны на стр. 19.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, наливают 16 мл серной кислоты (1 : 1) и добавляют по каплям фтористоводородную кислоту. Для растворения требуется около 1,5 мл фтористоводородной кислоты. Окисляют раствор, приливая по каплям небольшой избыток концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют 50 мл воды, кипятят 10 мин и продолжают анализ, как описано на стр. 19, кончая словами: «Добавив 10 мл соляной кислоты (1 : 1), осторожно кипятят раствор 2—3 мин». Охлаждают раствор до комнатной температуры, переливают его в мерную колбу емкостью 250 мл (см. примечание), доводят объем раствора до метки и продолжают анализ, как описано на стр. 20.

Примечание. Если содержание алюминия выше 0,25%, переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и продолжают анализ, как описано на стр. 20.

Фотометрический метод определения
менее 0,02% алюминия

Аппаратура и реактивы

Ионообменная колонка из полиэтилена. Длина колонки 50 см, внутренний диаметр 1,2 см. На расстоянии 1 см от верхнего конца сварена полиэтиленовая

перфорированная перегородка. К тому же концу присоединена полиэтиленовая змеевикомая ловушка. Нижняя часть колонки калибрована (цена деления 25 мл).

Подготовка смолы. Подготавливают к анализу не бывшую в употреблении (см. примечание 1) анионообменную смолу, например дауэкс-1, с размером частиц 20—50 меш. Для этого заливают 50 г смолы 200 мл воды и взбалтывают содержимое стакана, повторяют эту операцию, сливают раствор и переносят пульпу в колонку так, чтобы она заполняла ее до отметки 25 мл. Перед использованием промывают смолу 1 л десорбирующего раствора, затем водой для извлечения избытка кислоты. Раствор проверяют на отсутствие ионов Cl^- , добавляя 4%-ный раствор нитрата серебра.

Нельзя допускать, чтобы приготовленная для анализа смола высыхала, поэтому она должна быть залита водой (на 1 см выше верхнего уровня).

По возможности применяют полиэтиленовую посуду.

Регенерация смолы. После разделения смолу регенерируют, пропуская через колонку соляную кислоту (1 : 3) до тех пор, пока при нейтрализации элюата раствором аммиака не перестанет осаждаться гидроксид циркония (или гафния). Удаляют избыток кислоты, промывая колонку водой. Периодически определяют содержание ионов Cl^- , добавляя 4%-ный раствор нитрата серебра.

Раствор для промывания смолы. К 1900 мл воды добавляют 30 мл концентрированной соляной кислоты и 60 мл фтористоводородной кислоты.

Десорбирующий раствор. К 1 л воды добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 60 мл фтористоводородной кислоты, доводят объем раствора водой до 2 л.

Остальные реактивы и построение калибровочного графика описаны на стр. 19.

Ход определения. Помещают навеску пробы 1 г в полиэтиленовый стакан емкостью 250 мл, приливают 2,0 мл соляной кислоты (1 : 3), 25 мл воды и 3 мл фтористоводородной кислоты. После растворения пробы добавляют по каплям бромную воду до получения прозрачного раствора, осторожно нагревают раствор на паровой бане до обесцвечивания, охлаждают и доливают воду до объема 100 ± 2 мл. Пропускают раствор через ионообменную колонку, подготовленную как указывалось выше, со скоростью 10 мл/мин. Промывают колонку 250 мл десорбирующего раствора, собирают элюат в полиэтиленовый стакан емкостью 400 мл, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, упаривают раствор в платиновой чашке до появления паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают стенки чашки минимальным количеством воды и снова упаривают до появления паров. Добавляют по каплям 1 мл концентрированной азотной кислоты для разрушения органических соединений и упаривают раствор до объема 0,5 мл.

Переносят раствор в колбу емкостью 150 мл, обмывают чашку 50 мл воды, осторожно кипятят раствор 2—3 мин для растворения солей и охлаждают.

Переливают раствор в электролитическую ячейку с ртутным катодом, содержащую около 10 мл ртути, и пропускают через него ток силой 5 а в течение 2 ч (см. примечание 2). Не отключая напряжения, сливают электролит (одновременно промывают электроды), упаривают раствор до объема 25 мл и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 2 мл соляной кислоты (1 : 3) и доводят объем раствора до метки.

Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 2 мл триглицолевой кислоты (1 : 20), одну каплю тимолового голубого и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Параллельно проводят холостой опыт.

Содержание алюминия в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании алюминия 0,005%.

Примечания. 1. После подготовки смолы к анализу, согласно описанной выше методике, пропускают через слой смолы 250 мл десорбирующего раствора и определяют содержание алюминия в элюате. Содержание алюминия должно быть одного порядка с содержанием его в 250 мл свежего десорбирующего раствора (обычно 0,001% в 1 г пробы).

2. Для удаления железа и других мешающих примесей.

Объемный метод определения более 0,5% алюминия

Реактивы описаны на стр. 20.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия, 8 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до образования плава и охлаждают. Окисляют раствор, добавляя по каплям концентрированную азотную кислоту с небольшим избытком, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Разбавляют раствор 25 мл воды, осторожно кипятят 2—3 мин и охлаждают. Нейтрализуют большую часть свободной кислоты 35 мл 30%-ного раствора щелочи и продолжают анализ, как описано на стр. 21.

БОР

Для определения $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % бора используют фотометрический метод с предварительным отделением бора дистилляцией борнометилового эфира. Этот метод применяется для анализа циркониевых и гафниевого материалов, например сплавов на основе этих металлов, которые плохо растворяются в смеси кислот.

В отличие от титана цирконий и гафний не дают цветной реакции с розоцианином. Следовательно, прямой фотометрический метод может быть применен для анализа этих материалов, когда содержание бора в них значительно меньше, чем в титане.

Прямой фотометрический метод вытеснил дистилляционный метод при определении бора в цирконии, циркониевых сплавах и гафнии и может применяться для анализа проб, содержащих $1 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ % бора.

При содержании бора в пробах $5 \cdot 10^{-3}$ —2% используется упрощенный прямой фотометрический метод.

Фотометрический метод с дистилляцией

Аппаратура и реактивы описаны на стр. 23—24.

Стандартный раствор бора. Растворяют 0,2858 г борной кислоты в воде и доводят объем раствора водой до 1 л. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,5 мкг бора.

Построение калибровочного графика. Проводят четыре определения (см. примечание 1) с каждой группой эталонных растворов (три одновременно и один контрольный).

В мерные колбы емкостью 250 мл помещают 180 мл метилового спирта, добавляют 0,25; 0,50; 0,75 и 1,0 мл стандартного раствора бора и продолжают, как описано на стр. 24, кончая словами: «... содержащей 2,0 мл 10%-ного раствора щелочи». Затем переносят чашку на водяную баню, упаривают раствор досуха и охлаждают. Добавляют 3,0 мл 0,125%-ного раствора куркумина и продолжают анализ, как описано на стр. 25, но раствор переливают в мерную колбу емкостью 25 мл, разбавляют метиловым спиртом и измеряют оптическую плотность при 555 мμ в кювете с толщиной слоя 4 см.

По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Непосредственно перед анализом каждой партии проб (см. примечание 2), проводят три холостых анализа.

Очищают все пробы от поверхностных загрязнений осторожным нагреванием в соляной кислоте (1 : 1), затем промывают водой, этиловым спиртом, диэтиловым эфиром и тщательно высушивают перед взвешиванием.

Отбирают навеску пробы около 0,5 г и продолжают анализ, как описано на стр. 25, кончая словами: «добавляют еще избыток кислоты 0,4 мл».

Продолжают анализ, как при построении калибровочного графика. Тотчас после анализа каждой партии проб проводят контрольный анализ с 0,5 мл стандартного раствора бора.

Содержание бора в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода $2 \cdot 10^{-6}\%$ при содержании бора $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Примечания. 1. Если дистилляционная аппаратура используется редко, наблюдается небольшое уменьшение последовательных результатов холостых анализов. Для расчетов выбирают среднее значение из определений. При регулярном применении аппаратуры результаты холостых анализов постоянны уже после первого холостого анализа.

2. В течение нормального рабочего дня можно провести три предварительных холостых анализа, один контрольный, три анализа проб и конечный холостой анализ (см. примечание 4 на стр. 25).

Прямой фотометрический метод определения

$1 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-3}\%$ бора

Реактивы

Куркумин, 0,125%-ный раствор (см. стр. 24).

Стандартный раствор бора. Растворяют 0,2286 г борной кислоты в 100 мл воды и доводят объем раствора водой до 1 л. Отбирают 25 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1,0 мкг бора.

Построение калибровочного графика. В пять круглодонных кварцевых колб емкостью 250 мл наливают 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мл стандартного раствора бора; в каждую колбу, а также в колбу для холостого анализа помещают по 1 г циркония (или гафния) реакторного сорта и 5,0 г сульфата аммония. Добавляют по 15 мл концентрированной серной кислоты, присоединяют колбы к кварцевым холодильникам, кипятят растворы на бане с кипящей водой до полного растворения металла (см. примечание 1) и охлаждают. Наливают через холодильник 15 мл ледяной уксусной кислоты, перемешивают растворы и охлаждают. Образовавшаяся коллоидная сера не мешает последующему анализу. Переливают растворы в мерные колбы емкостью 50 мл и доводят объемы до метки смесью ледяной уксусной и концентрированной серной (1 : 1) кислот.

Переносят по 10 мл растворов в сухие платиновые чашки емкостью 100 мл, добавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина, тщательно перемешивают и дают растворам постоять 30 мин. Добавляют 30 мл воды и тотчас же переливают растворы в делительные воронки емкостью 250 мл, содержащие по 100 мл воды. Ополаскивают платиновые чашки 40 мл диэтилового эфира и переливают его в делительные воронки. Встряхивают воронки 30 сек и после разделения слоев дают нерастворимому розоцианину собраться между эфирными и водными слоями. Открывают кран, сливают нижний водный слой, оставив 1 мл водного раствора. Пипеткой удаляют большую часть эфира, оставив над розоцианином 1—2 мл эфирной фазы. Повторяют экстракцию, каждый раз добавляя 20 мл диэтилового эфира, до тех пор, пока экстракт не станет бесцветным. Обычно достаточно двух экстракций. Отбрасывают все эфирные экстракты, добавляют в воронки 8 мл метилового спирта, энергично встряхивают воронки для растворения розоцианина и переливают растворы в небольшие мерные цилиндры. Доводят объемы растворов до 15 мл, доливая метиловый спирт, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 в кювету с толщиной слоя 4 см и измеряют оптические плотности при длине волны 555 мμ. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. В зависимости от содержания бора берут следующие навески бора и аликвотные части анализируемого раствора:

Содержание бора, $10^{-4}\%$	0,1—1	1—5	5—10	10—50
Навеска, г	1,0	0,2	0,1	0,1
Аликвотная часть, мл	10	10	10	2 (см. примечание 2)

Помещают навеску пробы в виде тонкой стружки или порошка в круглодонную кварцевую колбу емкостью 250 мл, добавляют 5,0 г сульфата аммония, 15 мл концентрированной серной кислоты и растворяют пробу, как описано при построении калибровочного графика.

Переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки смесью ледяной уксусной и концентрированной серной (1 : 1) кислот. Переносят рекомендуемую аликвотную часть в сухую платиновую чашку емкостью 100 мл, добавляют 3 мл 0,125%-ного раствора куркумина, тщательно перемешивают раствор и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание бора в пробе находят по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода $2 \cdot 10^{-6}\%$ при содержании бора в пробе $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Примечания. 1. Для растворения навески более 0,5 г иногда необходимо нагреть колбу на небольшом пламени горелки Бунзена, а не на бане с горячей водой.

2. Перед добавлением куркумина доливают 8 мл смеси ледяной уксусной и концентрированной серной (1 : 1) кислот.

Прямой фотометрический метод определения 0,005—2% бора

Реактивы

Куркумин, 0,125%-ный раствор (см. стр. 24).

Стандартный раствор бора. Растворяют 1,1432 г борной кислоты в 100 мл воды и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,2 мг бора. Отбирают 100 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,02 мг бора.

Построение калибровочных графиков. Для определения не более 0,1% бора. В пять сухих мерных колб емкостью 50 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора бора концентрации 0,02 мг В/мл и доводят объем каждого раствора, а также раствора для холостого анализа водой до метки. Переносят по 0,5 мл растворов в сухие мерные колбы емкостью 100 мл, добавляют 3,0 мл 0,125%-ного раствора куркумина и 5,0 мл смеси ледяной уксусной и концентрированной серной (1 : 1) кислот. Тщательно перемешивают растворы, дают им отстояться в течение 30 мин и доливают 25 мл воды, затем разбавляют почти до метки метиловым спиртом. Погружают колбы в ванну с водой (20 °С) на 10 мин, доливают до метки метиловым спиртом и измеряют оптические плотности при длине волны 540 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Для определения более 0,1% бора. В пять сухих мерных колб емкостью 100 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл более концентрированного стандартного раствора бора концентрации 0,2 мг В/мл и доливают воду (и в колбу для холостого анализа) до метки. Продолжают, как при построении предыдущего калибровочного графика, но для измерения оптической плотности пользуются кюветой с толщиной слоя 1 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. В зависимости от содержания бора берут следующие навески и мерные колбы:

Содержание бора, %	0,005—0,025	0,025—0,1	0,1—0,5	0,5—2
Навеска пробы, г	0,4	Уменьшение навески пропорционально увеличению содержания бора	0,2	Уменьшение навески пропорционально увеличению содержания бора
Емкость мерной колбы, мл	50	50	100	100

Помещают необходимую навеску пробы в виде тонкой стружки или порошка в круглодонную кварцевую колбу емкостью 250 мл (см. примечание), добавляют 5 г сульфата аммония и 20 мл концентрированной серной кислоты. Соединяют колбу с кварцевым холодильником, помещают ее на баню с кипящей водой, выдерживают до полного растворения пробы и охлаждают раствор. Заливают через холодильник 20 мл воды, снова охлаждают раствор и переливают его в сухую мерную колбу рекомендуемой емкости. Образующаяся коллоидная сера не мешает анализу. Переносят 0,5 мл рас-

твора в сухую мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем раствора до метки водой, добавляют 3,0 мл 0,125%-ного раствора куркумина и продолжают анализ, как при построении калибровочных графиков.

Содержание бора в пробе находят по соответствующему калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,01% при содержании бора в пробе 0,2%.

Примечание. Пробы, содержащие более 0,1% бора, можно растворять в смеси сульфата аммония и серной кислоты при осторожном нагревании на горячей плитке. Растворение проводится в конической колбе из стекла пирекс без обратного холодильника (емкостью 100 мл). Затем можно окислить раствор несколькими каплями азотной кислоты для растворения коллоидной серы, упарить до появления паров серной кислоты, охладить и разбавить 20 мл воды, нагреть до кипения, снова охладить и перелить в мерную колбу.

КАДМИЙ

Для определения $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ % кадмия используется полярографический метод с предварительной экстракцией диэтилдитиокарбамата кадмия, который образуется в щелочном виннокислом растворе (рН 11), содержащем цианид калия. Тартрат-ион образует комплексное соединение с цирконием, а цианид калия реагирует с ионами меди, тем самым предотвращая образование комплекса диэтилдитиокарбамата меди. Следует избегать большого избытка цианида, так как это вызывает занижение результатов анализа. Кадмиевый комплекс экстрагируют хлороформом¹³⁷, кадмий определяют с помощью чувствительного полярографа¹³⁸. Этот метод предназначен в основном для анализа Zr10, Zr20 и Zr30.

В условиях, при которых проводится экстракция, могут экстрагироваться также висмут, свинец и таллий, но эти элементы не мешают определению меди полярографическим методом.

Прямой полярографический метод используется для определения кадмия в гафнии реакторного сорта при содержании его до $5 \cdot 10^{-4}$ %. Кадмий может также определяться спектральными методами (см. стр. 168, 175).

Полярографический метод с экстракцией

Реактивы

Стандартный раствор кадмия. Растворяют 0,1 г высокочистого кадмия в 20 мл серной кислоты (1 : 1), к которым добавлено несколько капель азотной кислоты. Осторожно нагревают для ускорения растворения кадмия, охлаждают и разбавляют водой до 1 л, 10 мл этого раствора доводят водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг кадмия. Отбирают 10 мл этого раствора, разбавляют водой до 100 мл. В 1 мл вновь полученного раствора содержится 0,1 мкг кадмия.

Диэтилдитиокарбамат натрия, 0,5%-ный раствор. Растворяют 0,5 г реагента в 100 мл воды, содержащей 0,5 мл 1%-ного раствора щелочи. Обрабатывают раствор двумя порциями хлороформа по 10 мл и сливают экстракты.

Раствор фона. Растворяют 7,46 г хлорида калия, высушенного при 105 °С, в воде, добавляют 9 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют раствор водой до 1 л. Полученный раствор имеет приблизительно 0,1 М концентрацию по хлориду калия и соляной кислоте.

Ход определения. Анализируя каждую партию проб, выполняют холостой и контрольный анализы. Для получения контрольного раствора в колбу с раствором-дубликатом одного из анализируемых растворов добавляют 2 мл стандартного раствора кадмия концентрации 0,1 мкг Cd/мл.

Промывают все пробы последовательно горячей соляной кислотой (1 : 1), водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Перед взвешиванием тщательно высушивают пробы.

Навеску пробы 1 г помещают в стакан емкостью 100 мл, приливают 20 мл серной кислоты (1 : 4), 1 мл борофтористоводородной кислоты и осторожно нагревают до полного растворения пробы. Окисляют раствор, добавляя по каплям слабый избыток концентрированной азотной кислоты, осторожно кипятят для удаления окислов азота и охлаждают до комнатной температуры. Вводят 5 мл 50%-ного раствора винной кислоты, затем 20%-ный раствор щелочи до pH 10,5 (определяют pH по индикаторной бумаге). Для этого требуется около 35 мл щелочного раствора. Добавляют избыток раствора щелочи (2 мл), охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют до объема 70 мл и приливают 1 мл 5%-ного раствора цианида калия (см. примечание 1).

Переливают раствор в делительную воронку емкостью 100 мл (см. примечание 2), добавляют 5 мл 0,5%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и трижды проводят экстракцию, встряхивая воронку 1 мин. Переливают объединенные хлороформные экстракты в делительную воронку емкостью 100 мл, встряхивают 30 сек с 10 мл 1%-ного раствора щелочи и сливают слой хлороформа в сухой стакан емкостью 30 мл. Упаривают экстракт почти досуха, вводят 2,0 мл концентрированной азотной кислоты и 2,0 мл хлорной кислоты (пл. 1,54 г/см³). Осторожно упаривают раствор досуха и продолжают нагревать остаток 30 мин. Прокаливают остаток при 300 °С для удаления следов органических соединений, охлаждают, растворяют в 2,0 мл раствора фона, осторожно нагревая для ускорения растворения, и переливают подготовленный раствор в полярографическую ячейку.

Пропускают через раствор азот (или аргон) в течение 2 мин и затем снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны (или пика) ионов кадмия наблюдается при $-0,65$ в.

Условия съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,55$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/4$

В случае использования осциллографического полярографа азот (или аргон) пропускают 5 мин. Условия работы на полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,4$
Чувствительность	Максимальная

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание кадмия, руководствуясь высотой волны, полученной при анализе контрольного раствора.

Воспроизводимость метода на квадратно-волновом полярографе $3 \cdot 10^{-6}\%$ при содержании кадмия в пробе $3 \cdot 10^{-5}\%$, а на осциллографическом полярографе $5 \cdot 10^{-6}\%$ при содержании кадмия $3 \cdot 10^{-5}\%$.

Примечания. 1. При анализе циркониевого сплава (содержащего медь и молибден) добавляют 5 мл 5%-ного раствора цианида калия.

2. Очень важно, чтобы кран делительной воронки не был загрязнен смазкой.

Прямой полярографический метод

Реактивы

Стандартный раствор кадмия. Растворяют 0,1 г высокочистого кадмия в 10 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем раствора водой до 1 л. Отбирают 5 мл этого раствора и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,5 мкг кадмия.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят холостой и контрольный анализы, добавив к раствору-дубликату, полученному после растворения одной из проб, 1 мл стандартного раствора кадмия.

Навеску пробы 0,1 г растворяют в смеси 4 мл 1 н. соляной и 0,3 мл борофтористоводородной кислот, нагревая до 70 °С для ускорения растворения. Окисляют раствор двумя каплями концентрированной азотной кислоты, осторожно кипятят его для удаления окислов азота и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Наливают раствор в ячейку полярографа, пропускают азот (или аргон) в течение 2 мин и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны кадмия равен $-0,65$ в.

Условия съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,50$
Скорость сканирования, сек	3 или 4
Чувствительность	Максимальная или $1/2$

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание кадмия в пробе, воспользовавшись для этого высотой волны, измеренной при анализе контрольного раствора.

Воспроизводимость метода $0,00003\%$ при содержании кадмия в пробе $0,0003\%$.

КАЛЬЦИИ

Для определения $1 \cdot 10^{-3}\%$ кальция в цирконии и его сплавах рекомендуются методы фотометрии пламени и атомно-абсорбционный. Цирконий отделяют, пропуская раствор после растворения пробы во фтористоводородной кислоте через колонку с катионообменной смолой. Ионы кальция, остающиеся на смоле, элюируются разбавленной соляной кислотой и определяются либо методом фотометрии пламени¹³⁹, либо методом атомно-абсорбционного анализа⁵⁵. В последнем методе нет необходимости учитывать поправку на фон.

Небольшие количества циркония неизменно остаются на ионообменной смоле и, следовательно, должны элюироваться соляной кислотой. Цирконий мешает определению кальция. Для устранения влияния циркония в раствор добавляется стронций.

Кальций в цирконии может также определяться спектрографическим методом с предварительным переводом пробы в окисное состояние (см. стр. 79).

Методы фотометрии пламени и атомно-абсорбционный в равной степени применимы для определения кальция в гафнии, но кальций в гафнии (при содержании ниже $5 \cdot 10^{-3}\%$) лучше определять спектрографическим методом (см. стр. 183).

Метод фотометрии пламени

Аппаратура и реактивы

Фотометр с монохроматором — селектором волны определенной длины, с фотомножителем-детектором и горелкой Бекмана. Создают обычно кислородно-водородное или кислородно-ацетиленовое пламя.

Условия работы:

Давление газа, атм	
водорода	0,0222
кислорода	1,23 (см. примечание 3)
Длина волны, Å	4227
Ширина щели, мм	0,05

Ионообменная колонка длиной около 50 см, внутренним диаметром около 1,2 см изготовлена из полиэтилена. На расстоянии 1 см от верхнего конца имеется перфорированная полиэтиленовая перегородка, здесь же присоединена полиэтиленовая ловушка змеевикового типа. На нижнем конце колонки нанесены отметки 10 и 20 мл.

Подготавливают ионообменную смолу, например амберлит IR 120Н с размером частиц 20—50 меш, следующим образом.

Несколько раз промывают смолу соляной кислотой (3 : 2) и сохраняют ее под слоем этой кислоты. Загружают в колонку смолу до отметки 10 мл, перед использованием промывают ее несколько раз водой для удаления избытка кислоты. Нельзя допускать, чтобы смола, подготовленная, как описано выше, высохла. Колонка всегда должна быть залита водой на 1 см выше уровня смолы (см. примечание 1).

Рекомендуется применять посуду, трубки, краны и другое оборудование из полиэтилена.

Стандартный раствор кальция. Растворяют 0,749 г карбоната кальция, высушенного при 105 °С, в 10 мл соляной кислоты (1 : 1). Осторожно кипятят раствор 2—3 мин для удаления двуокиси углерода, охлаждают его и разбав-

ляют водой до 500 мл. Отбирают 25 мл этого раствора и разбавляют водой до 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 30 мкг кальция.

Помещают 20 мл стандартного раствора кальция и 10 мл концентрированной соляной кислоты в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят водой объем раствора до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 6 мкг кальция.

Нитрат стронция, раствор. Растворяют 1,45 г нитрата стронция высокой чистоты в воде и доводят объем раствора до 500 мл. В 5 мл полученного раствора содержится 6,0 мг стронция.

Ход определения (см. примечание 2). Одновременно с анализом каждой партии проб проводят холостой анализ и анализ контрольного раствора, полученного добавлением 2 мл стандартного раствора кальция концентрации 30 мкг Са/мл (эквивалентных $3 \cdot 10^{-3}\%$ кальция в расчете на 2 г пробы) к раствору-дубликату одной из проб.

Навеску пробы 2 г помещают в полиэтиленовый стакан емкостью 250 мл, добавляют 30 мл воды и 5,5 мл фтористоводородной кислоты. После растворения пробы вводят несколько капель концентрированной азотной кислоты и осторожно нагревают до получения прозрачного раствора, охлаждают раствор и добавляют 5 мл раствора нитрата стронция (содержащего 6 мг стронция).

Пропускают раствор через ионообменную колонку (подготовленную, как описано выше) со скоростью примерно 1,5 мл/мин. Промывают колонку четыре раза фтористоводородной кислотой (1 : 99) порциями по 30 мл, затем дважды водой по 20 мл. Длительность промывки должна составлять от 15 до 30 мин. Соединяют раствор, пропущенный через колонку, и промывные растворы.

Ставят под колонку стеклянный стакан емкостью 150 мл и проводят десорбцию 10 мл соляной кислоты (3 : 2). Заливают смолу еще 10 мл соляной кислоты (3 : 2), оставляют на 20 мин и объединяют этот раствор с первым элюатом. Проводят десорбцию третьей порцией (10 мл) соляной кислоты (3 : 2). Полная продолжительность десорбции должна быть около 45 мин.

Упаривают объединенные растворы досуха (в конце — на бане с горячей водой), растворяют остаток в 10 мл соляной кислоты (1 : 9) и анализируют раствор.

Измеряют интенсивности излучения стандартного раствора кальция концентрации 6 мкг Са/мл, контрольного, холостого и анализируемых растворов при длине волны 4227 Å. Повторяют измерения при длинах волн на 40 Å выше и ниже максимальной длины волны.

Рассчитывают среднее значение фона, как среднее арифметическое двух измерений справа и слева от пика, и вычитают это значение из максимальной величины.

Вычитают результат холостого анализа из результатов, полученных в контрольном анализе и при анализах растворов проб. Сравнивая скорректированные значения полученных при анализе проб со скорректированными данными холостого анализа, определяют содержание кальция в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании кальция в пробе 0,003%.

Примечания. 1. Смолу можно использовать для нескольких анализов, поскольку при десорбции она регенерируется. Однако после каждого определения ее следует обновлять, для чего смола промывается несколько раз соляной кислотой (3 : 2), как рекомендовано в методике.

2. По этому методу извлекается 65—75% кальция.

3. Указанные давления необходимы для получения соответствующих условий в пламенах, различных для каждого типа горелок. Обычно заводы-изготовители указывают оптимальное давление кислорода для нормальной работы горелки, а давление водорода легко находят экспериментально.

Атомно-абсорбционный метод

Аппаратура

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, работающий на воздушно-ацетиленовом пламени; лампа с кальциевым полым катодом (излучение лампы модулируется), монохроматор и фотоумножитель.

Рекомендуются следующие условия работы:

Ток лампы, ма	20(10)
Пламя	светлеющее, сильно восстановительное
Длина волны, Å	4227
Ширина щели, мм	0,1
	(1 мм на приборе Перкина—Элмера, модель 303)

Полупроводниковая ионообменная колонка, аналогичная описанной в предыдущей методике.

Ход определения. Подготавливают раствор для анализа, а также контрольный и холостой растворы, как описано на стр. 129.

Включают прибор, дают лампе прогреться в течение 20 мин, впрыскивают в пламя воду и дальше последовательно четыре раствора (холостой, контрольный, анализируемый и раствор пробы, содержащий добавку стандартного раствора).

Измеряют интенсивности излучения при 4227 Å как средние из пяти измерений для каждого раствора и вычитают величину интенсивности излучения, полученную при анализе холостого раствора, из интенсивностей излучения, полученных при анализе контрольного и анализируемого растворов.

Рассчитывают содержание кальция в пробе, сравнивая скорректированные величины интенсивностей излучения для анализируемых и контрольных растворов.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании кальция в пробе 0,003%.

УГЛЕРОД

Методы определения углерода в титановых продуктах применимы для определения углерода в продуктах на основе циркония или гафния. Однако вместо флюса, рекомендуемого при анализе титановых продуктов, в данном случае используют висмутожелезистый флюс. Несколько изменен также способ окисления пробы.

Весовой метод (см. стр. 28)

Флюс, 2 г висмутовой стружки и 2 г гранул железа высокой чистоты с низким содержанием углерода (лучше использовать продукты, содержащие менее 0,005% углерода).

Окисление. В процессе окисления первые 5 мин вместе с кислородом в печь подают аргон со скоростью 80 мл/мин.

Кондуктометрический метод (см. стр. 30)

Флюс, 2 г висмутовой стружки и 1 г гранул железа высокой чистоты (лучше использовать флюс с суммарным содержанием углерода менее 0,005%).

Окисление. В процессе окисления нагретой пробы первые 5 мин в печь вместе с кислородом подают аргон со скоростью 50 мл/мин.

Вакуумный метод (см. стр. 33)

Флюс (см. «Кондуктометрический метод»).

Окисление. Во время окисления пробы отключают подачу аргона и первые 5 мин подают чистый кислород со скоростью 100 мл/мин. Увеличивают расход кислорода для поддержания необходимой скорости потока, затем на 10 мин увеличивают расход кислорода до 300 мл/мин.

ХЛОР

Методика анализа аналогична описанной на стр. 34.

Ход определения. *Определение менее 0,005% хлора.*

Навеску пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 50 мл, соединенную с воздушным холодильником, затем растворяют ее в смеси 10 мл серной (1 : 3) и 1 мл бромфтористоводородной кислот, осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы. Продолжают анализ, как описано на стр. 36, используя стакан емкостью 30 мл.

ХРОМ

Для определения менее 0,2% хрома используют фотометрический метод, основанный на реакции бихромат-иона с *сим*-дифенилкарбазидом. Этот метод применяется для определения хрома в Zr10, Zr20, Zr30 и в гафнии.

Хром в сплаве Zr 20 можно определять также полярографическим методом. Этот метод применим и для анализа других циркониевых или гафниевых продуктов, содержащих 0,05—0,2% хрома. Когда содержание хрома превышает 0,2%, используют объемный метод, основанный на окислении хрома (III) до бихромата растворами персульфата и нитрата серебра.

Небольшие количества хрома могут быть определены спектральными методами (см. стр. 169, 172).

Фотометрический метод

Реактивы описаны на стр. 38.

Построение калибровочного графика (см. примечание). В шесть мерных колб емкостью 250 мл наливают по 40 мл серной кислоты и добавляют в пять из них 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 и 25,0 мл стандартного раствора хрома. Раствор в шестой колбе оставляют для холостого анализа. Разбавляют растворы водой до объема 150 мл, приливают 1 мл 4%-ного раствора нитрата серебра и водой доводят объем до метки. Переносят по 10 мл растворов в мерные колбы емкостью 50 мл, вводят по 1 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора пересульфата аммония и погружают колбы на 10 мин в кипящую воду. Охлаждают растворы, разбавляют водой до объема 40 мл, добавляют 2 мл раствора симм-дифенилкарбазида и разбавляют водой до метки. Дают растворам отстояться в течение 10 мин при 20 °С и измеряют оптические плотности при длине волны 540 мμ в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. В зависимости от содержания хрома берут следующие навески пробы и объемы реактивов:

Растворы	А	Б	В
Анализируемый продукт . . .	Zr 20	Zr 10 и Zr 30	Гафний
Содержание хлора, %	0,05—0,2	0,005—0,05	Менее 0,005
Навеска, г	0,25	1,0	0,4
Объем кислоты, мл			
серной (1:4)	40	40	12*
борофтористоводородной	0,5	1,0	0,5

* Используется серная кислота, разбавленная (1:19).

Навеску пробы растворяют в соответствующем объеме растворителя, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Разбавляют раствор А или Б водой до 150 мл, раствор В — до объема 30 мл. К растворам А и Б добавляют по 1 мл 4%-ного раствора нитрата серебра и переливают их в мерную колбу емкостью 250 мл. К раствору В добавляют 1 мл 0,8%-ного раствора нитрата серебра и переливают его в мерную колбу емкостью 50 мл.

Разбавляют растворы водой до метки, переносят по 10 мл растворов А и Б и 25 мл раствора В в мерную колбу емкостью 50 мл и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание хрома в пробе определяют по калибровочному графику.

Примечание. Для каждой новой партии симм-дифенилкарбазида строят калибровочный график.

Полярографический метод

Реактивы

Стандартный раствор хрома. Растворяют 0,2328 г бихромата калия, высушенного при 140—150 °С, в воде и доводят объем раствора водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг хрома.

Гидроокись натрия, 8 н. раствор. Растворяют 32 г гидроокиси натрия в воде и доводят объем раствора водой до 100 мл.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят холостой анализ, а в качестве контрольного — анализ

высокоочищенного циркония, к которому добавлен 1 мл стандартного раствора хрома. Предпочтительнее анализировать 0,1 г стандартного сплава, по составу аналогичного пробе.

Растворяют навеску пробы 0,1 г в смеси 5 мл серной кислоты (1:4) и 0,3 мл борофтористоводородной кислоты, нагревая раствор до 70 °С для ускорения растворения и охлаждают. Добавляют 1 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и 1 мл свежеприготовленного 25%-ного раствора пересульфата аммония. Постепенно нагревают раствор, затем кипятят его 5 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую 15 мл 8 н. раствора гидроокиси натрия, охлаждают раствор и доводят водой объем до метки.

Переливают часть раствора в полярографическую ячейку, пропускают 2 мин азот (или аргон) и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны хрома равен —0,68 в.

Условия съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	—0,30
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	1/16 или 1/8

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание хрома в пробе.

Воспроизводимость метода 0,005% при содержании хрома в пробе 0,1%.

Объемный метод

Реактивы описаны на стр. 106.

Ход определения. Описание методики см. на стр. 106; растворяют пробу в смеси 60 мл серной кислоты (1:4) и 2 мл борофтористоводородной кислоты.

КОБАЛЬТ

Кобальт в циркониевых и гафниевых продуктах можно определять по методу, описанному на стр. 169 при условии, что имеется возможность приготовить пробу в необходимой форме. Кроме того, кобальт в циркониевых продуктах может быть определен спектрографическим методом с использованием иммерсионной среды с предварительным переводом пробы в окисленное состояние (см. стр. 172). Этот метод недостаточно чувствителен для анализа гафниевых продуктов, так как предельное содержание кобальта в гафнии, установленное стандартами, не должно превышать $1 : 10^{-3}\%$.

Фотометрический метод, описанный на стр. 40, основан на реакции кобальта с нитрозо-R-солью. Этот метод применим для определения кобальта в Zr10, Zr30 и в гафнии и используется в тех случаях, когда спектральные методы неприменимы или когда необходим точный анализ. К анализируемому сплаву Zr30, содержащему медь, до растворения пробы добавляют 0,1 г высокоочищенного титана, а осажденную медь перед окислением раствора азотной кислотой отфильтровывают.

Для анализа сплава Zr20 рекомендуется метод, описанный на стр. 41.

МЕДЬ И МОЛИБДЕН

Для определения меди в циркониевых и гафниевых продуктах используют фотометрические (см. стр. 44 и 45) и электрометрический (см. стр. 46) методы.

Если применяют метод, описанный на стр. 45, то при построении калибровочного графика вместо титана растворяют цирконий.

Полярнографическим методом в Zr10, Zr20, Zr30 и гафнии медь можно определять одновременно с молибденом. Для полного окисления молибдена до шестивалентного состояния раствор после растворения пробы нагревают в присутствии персульфата аммония. Если определяется только медь, необходимость в этом отпадает¹³⁸.

Для определения небольших количеств меди в циркониевых и гафниевых продуктах, кроме указанных выше методов, можно использовать фотометрический метод⁵⁵, а для определения небольших количеств меди и молибдена — атомно-абсорбционный метод (см. стр. 169).

Полярнографический метод определения меди и молибдена

Реактивы

Стандартный раствор меди. Растворяют 0,2 г высокочистой меди в 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и разбавляют раствор водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг меди.

Разбавляют водой 25 мл этого раствора до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 5 мкг меди.

Стандартный раствор молибдена. Растворяют 0,3684 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводят объем раствора до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг молибдена (теоретически).

Для определения титра этого раствора отбирают 50 мл раствора и анализируют весовым методом (см. стр. 68).

Отбирают 25 мл раствора молибдена с известным титром и разбавляют водой до 1 л. В 1 мл вновь полученного раствора содержится 5 мл молибдена (теоретически).

Ход определения. *Определение меди и молибдена в Zr10, Zr20 и гафнии.*

Одновременно с анализом каждой партии проб выполняют холостой и контрольный анализы. Для последнего к дубликату одной из проб добавляют по 2,5 мкг меди и молибдена.

Растворяют навеску пробы 0,1 г в 5 мл воды и 0,5 мл бороводородной кислоты (см. примечание), нагревая раствор до 70 °С для ускорения растворения пробы. Добавляют 2,0 мл концентрированной азотной кислоты, 0,5 мл 25%-ного раствора персульфата аммония, осторожно кипятят раствор 5 мин и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки.

Помещают раствор в полярнографическую ячейку, пропускают через него 2 мин азот (или аргон) и снимают полярнограмму при 25 °С.

Потенциалы полуволны меди и молибдена наблюдаются при -0,38 и -0,50 в.

Условия работы на квадратно-волновом полярнографе:

Начальный потенциал, в	-0,20
Скорость сканирования, сек	3 или 4
Чувствительность	
для меди	1/4 или 1/8
для молибдена	1/2 или 1/4

Измеряют высоты волн и рассчитывают содержание меди и молибдена в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании этих элементов в пробе 0,0025%.

Определение меди и молибдена в циркониевом сплаве Zr30. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят холостой и контрольный анализы пробы высокочистого циркония, к которой добавлено по 0,5 мг меди и молибдена, или, что предпочтительнее, анализируют 0,1 г стандартного сплава Zr30.

Анализируют навеску пробы 0,1 г, как описано в предыдущей методике, но после окисления раствора персульфатом аммония добавляют не 2,0, а 10,0 мл концентрированной азотной кислоты, затем охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Снимают полярнограмму, как указывалось выше, но устанавливают чувствительность 1/128.

Рассчитывают содержание меди и молибдена в пробе.

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании элементов в пробе по 0,5%.

Примечание. Указанное количество бороводородной кислоты добавляют при анализе Zr10 и Zr20. При анализе гафнии добавляют 0,3 мл этого реагента.

Атомно-абсорбционный метод определения менее 0,005% меди

Аппаратура и реактивы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенем на основе смеси воздуха и светильного газа или с воздушно-ацетиленовым пламенем; лампа с латунным полым катодом (излучение катода модулируется), монохроматор с фотоумножителем в качестве детектора. Рекомендуются следующие условия работы:

Ток лампы, ма	20
Пламя	прозрачное, голубое окислительное
Длина волны, Å	3247
Ширина щели, мм	0,075 (1 мм на приборе Перкина—Эллера, модель 303)

Стандартный раствор меди. Растворяют 0,5 г высокочистой меди в 10 мл азотной кислоты (1 : 1), охлаждают раствор и доводят объем его до 500 мл. Разбавляют 25 мл этого раствора до 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 50 мкг меди.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб выполняют холостой анализ.

Навеску пробы 2 г (см. примечание 1) помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 4 мл воды, затем по каплям фтористоводородную кислоту до полного растворения пробы и несколько капель концентрированной азотной кислоты до получения прозрачного раствора и охлаждают раствор. Переливают раствор в полиэтиленовый мерный цилиндр емкостью 10 мл, доливают воду до отметки 10 мл и снова переливают в прежнюю платиновую чашку.

Растворяют, как описано выше, 2 г высокочистого циркония, добавляют 2 мл стандартного раствора меди (см. примечание 2) и разбавляют водой до объема 10 мл.

Включают прибор, прогревают лампу 20 мин, впрыскивают в пламя воду и последовательно каждый из трех растворов (холостой, анализируемый и раствор пробы с добавкой стандартного раствора).

Берут отсчеты при 3247 Å как средние из результатов пяти измерений для каждого раствора.

Аналогично определяют фон при 3075 Å (см. примечание 3).

Содержание меди в пробе (x) в % рассчитывают по формуле

$$x = 0,005 \frac{I_a - I_{\phi} - I}{I_k - I_a}$$

где I_a — отсчет для анализируемого раствора; I_{ϕ} — отсчет для фона; I — отсчет для холостого раствора; I_k — отсчет для контрольного раствора с добавкой стандартного раствора меди.

Примечания. 1. При анализе проб, содержащих более $5 \cdot 10^{-3}\%$ меди, навеска пропорционально уменьшается.

2. При анализе нескольких проб контрольный анализ с добавкой стандартного раствора проводят только для одной из них.

3. При длине волны 3075 Å наблюдается слабая абсорбционная линия цинка, которая не может быть использована для определения меди, если содержание цинка в пробе более 0,1%.

ВОДОРОД

Водород в цирконии, циркониевых сплавах и гафнии определяется вакуумным методом, описанным на стр. 49. Для анализа гафния реакторного сорта, содержащего обычно 0,001% водорода, берут навеску приблизительно 0,5 г, а выделяющийся газ анализируют как описано на стр. 49.

Методом вакуумного плавления можно одновременно определить содержание кислорода в пробе (см. стр. 76). При анализе этим методом гафния реакторного сорта берут навески пробы 0,2 г и платины 25 г.

ЖЕЛЕЗО

Метод определения железа в циркониевых и гафниевых продуктах мало отличается от метода, рекомендованного для определения железа в титане (см. стр. 50). Но имеются и некоторые особенности. Так, при анализе материалов, содержащих в качестве легирующей добавки молибден (например, сплав Zr30), пробу растворяют в смеси, состоя-

щей из 10 г гидросульфата калия и 8 мл концентрированной серной кислоты, затем охлаждают раствор, окисляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Добавляют 40 мл воды, нагревают до полного растворения расплава, переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Растворение можно проводить иначе. Переносят пробу в платиновую чашку, растворяют ее во фтористоводородной кислоте и охлаждают. Вводят 8 мл концентрированной серной кислоты, окисляют раствор 2 мл концентрированной азотной кислоты и продолжают анализ, как описано выше.

При анализе гафния, максимальное содержание железа в котором может достигать 0,015%, берут навеску 2 г и увеличивают количество добавляемой борофтористоводородной кислоты по сравнению с рекомендуемым на стр. 51 до 2 мл.

СВИНЕЦ

Для определения $1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ свинца применяют полярографический метод с предварительной экстракцией хлороформом диэтилдитиокарбамата свинца, образующегося в аммиачно-цитратном растворе, содержащем цианид калия^{138,140-142}. Известно, что лишь висмут, таллий и кадмий дают аналогичную реакцию, но перед определением эти элементы отделяют.

При содержании в пробе железа более 0,2% и молибдена более 0,1% необходимо провести предварительную экстракцию диэтиловым эфиром.

Метод применим для анализа самых различных продуктов, в том числе Zr10, Zr20, Zr30 и гафния. Свинец в сплаве Zr20 обычно определяют прямым полярографическим методом.

Небольшие количества свинца и олова могут быть определены спектрографическими методами (см. стр. 169 и 172).

Полярографический метод с экстракцией

Реактивы

Стандартный раствор свинца. К 0,1 г высокочистого свинца добавляют 50 мл азотной кислоты (1 : 1). Осторожно нагревают для ускорения растворения свинца и удаления окислов азота, затем охлаждают раствор. Доводят объем раствора до 1 л, отбирают 50 мл этого раствора и разбавляют до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 5 мкг свинца.

Диэтилдитиокарбамат натрия, 0,4%-ный раствор. Растворяют 0,4 г реагента в 60 мл воды, добавляют 2 мл раствора аммиака, разбавляют раствор водой до 100 мл, переливают в делительную воронку, экстрагируют двумя порциями хлороформа по 10 мл; экстракты отбрасывают.

Реагент должен быть свежеприготовленным.

Цианид калия, 20%-ный раствор. Растворяют 20 г цианида калия в 100 мл воды, переливают раствор в делительную воронку, добавляют 5 мл 0,4%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и экстрагируют тремя порциями хлороформа по 10 мл; экстракты отбрасывают.

Реагент должен быть свежеприготовленным.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят холостой и контрольный анализы. Для приготовления контрольного раствора к раствору, полученному после растворения одной из проб-дубликатов, добавляют 2,5 мг свинца.

Навеску пробы 0,5 г (см. примечание) помещают в стакан емкостью 150 мл, вводят 20 мл серной кислоты (1 : 4) и 1 мл борофтористоводородной кислоты, нагревают раствор для ускорения растворения пробы, добавляя по каплям азотную кислоту, осторожно кипятят 1 мин и охлаждают. Добавляют 5 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и раствор аммиака до нейтральной реакции по лакмусовой бумаге, затем еще 2 мл раствора аммиака и охлаждают. Переливают раствор в делительную воронку емкостью 250 мл, разбавляют водой до объема 100 мл, вводят 5 мл 20%-ного раствора цианида калия и 5 мл 0,4%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия.

Быстро экстрагируют соединение свинца тремя порциями хлороформа по 10 мл и переливают объединенные экстракты (органическую фазу) в стакан емкостью 50 мл. Упаривают раствор почти досуха, добавляют 3 мл концентрированной азотной кислоты, 3 мл хлорной кислоты (пл. 1,54 г/см³), осторожно упаривают раствор досуха и охлаждают остаток.

Растворяют остаток в 5 мл азотной кислоты (1 : 99), переносят раствор в полярографическую ячейку, пропускают 2 мин азот (или аргон) и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны свинца равен $-0,76$ в. Режим съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,60$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/64$ или $1/32$

При использовании осциллографического полярографа через раствор 5 мин пропускают азот (или аргон). В этом случае рекомендуется следующий режим съемки:

Начальный потенциал, в	$-0,5$
Чувствительность	$2/3$

Измеряют высоту волны и определяют содержание свинца в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании свинца в пробе 0,005%.

Примечание. При использовании осциллографического полярографа для определения свинца в сплавах, содержащих более 0,2% железа или более 0,1% молибдена (например, в сплаве Zr30), пробу растворяют в смеси 20 мл серной кислоты (1 : 9) и 0,5 мл борофтористоводородной кислоты. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты, затем охлаждают. Добавляют 40 мл соляной кислоты (1 : 1), переливают раствор в делительную воронку емкостью 250 мл и экстрагируют диэтиловым эфиром, сначала порцией 40 мл, а затем четырьмя порциями по 25 мл. Эфирные экстракты отбрасывают, добавляют 5 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и продолжают, как описано в методике.

Эта операция не обязательна в случае применения квадратно-волнового полярографа.

Прямой полярографический метод определения свинца в сплаве Zr-20

Ход определения. Для каждой партии проб готовят холостой и контрольный растворы. Контрольный раствор готовят добавлением к раствору, полученному после растворения одной из проб-дубликатов, стандартного раствора свинца (см. стр. 137), содержащего 5 мг свинца.

Навеску пробы 0,1 г растворяют в 5 мл серной (1 : 4) и 0,3—0,4 мл борофтористоводородной кислот. Нагревают раствор до 70 °С для ускорения растворения пробы, окисляют 0,2 мл концентрированной азотной кислоты, осторожно кипятят 1 мин для удаления окислов азота и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки.

Переносят раствор в полярографическую ячейку, 2 мин пропускают через него азот (или аргон) и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны свинца равен $-0,76$ в. Режим съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,65$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/16$ или $1/8$

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание свинца, учитывая результаты анализа контрольного раствора.

Воспроизводимость метода 0,003% при содержании свинца в пробе 0,005%.

ЛИТИЙ

Предлагаемый метод предназначен главным образом для определения лития в циркониевых продуктах, содержащих менее $1 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-3}$ % лития. Цирконий предварительно отделяют, пропуская раствор, полученный после растворения пробы во фтористоводородной кислоте, через катионообменную смолу. Затем литий определяют атомно-абсорбционным методом⁵⁵ или методом фотометрии пламени¹³³.

Атомно-абсорбционный метод

Аппаратура и реактивы

Полиэтиленовая пленка, заполненная катионообменной смолой, специально подготовленной для анализа, как описано на стр. 128. Объем слоя смолы должен составлять 20 мл (см. примечание 1). Обычно вся аппаратура полиэтиленовая. Для анализа применяется атомно-абсорбционный спектрофотометр (пламя на основе смеси воздуха и светильного газа или воздушно-ацетиленовое); лампа с полым литиевым катодом (излучение лампы модулируется) монохроматор с фотоумножителем в качестве детектора. Рекомендуются следующие условия работы:

Ток лампы, мА	10
Пламя	прозрачное, голубое, окислительное
Длина волны, Å	6708
Ширина щели, мм	1 (3 мм на приборе Перкина—Эльмера, модель 303)

Стандартный раствор лития. Растворяют 0,2662 г карбоната лития, высушенного при 105 °С, в 10 мл соляной кислоты (1 : 1). Осторожно кипятят раствор 2—3 мин для удаления двуокиси углерода, охлаждают и разбавляют до объема 500 мл. Отбирают 5 мл этого раствора и разбавляют водой до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг лития.

Переливают 20 мл полученного раствора и 10 мл концентрированной соляной кислоты в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. В 1 мл раствора содержится 0,2 мкг лития.

Ход определения (см. примечание 2). Для каждой партии проб подготавливают холостой и контрольный растворы, последний — добавлением 2 мл стандартного раствора лития концентрации 1 мкг Li/мл к раствору, полученному после растворения одной из проб-дубликатов.

Навеску пробы 2 г помещают в полиэтиленовый стакан емкостью 250 мл, добавляют 35 мл воды и 5,5 мл фтористоводородной кислоты. После растворения пробы вводят несколько капель концентрированной азотной кислоты, осторожно нагревают для получения прозрачного раствора и охлаждают.

Пропускают раствор через колонку, заполненную специально подготовленным катионитом, со скоростью 1,5 мл/мин. Промывают колонку шестью порциями фтористоводородной кислоты (1 : 99) по 20 мл, затем двумя порциями воды по 20 мл. Время промывки должно составлять 15—30 мин. Растворы, прошедшие через колонку, выливают. Ставят под колонку стеклянный стакан и проводят десорбцию двумя порциями соляной кислоты (3 : 2) по 20 мл. Наливают в колонку еще 20 мл соляной кислоты (3 : 2) на 20 мин и объединяют элюаты. В заключение проводят десорбцию еще тремя порциями соляной кислоты (3 : 2) по 20 мл и снова объединяют элюаты. Полное время десорбции должно составлять около 1 ч.

Упаривают досуха объединенные элюаты (заканчивают упаривание на бане с горячей водой), растворяют остаток в 0,2 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 5,0 мл ледяной уксусной кислоты.

Включают прибор. После того как лампа прогреется 20 мин, впрыскивают в пламя воду, а затем по очереди все три раствора (холостой, анализируемый и контрольный).

Берут отсчеты при 6708 Å как средние из пяти измерений для каждого раствора. Вычитают величину интенсивности излучения, полученную при анализе холостого раствора из величин интенсивностей, полученных при анализе контрольного и анализируемого растворов.

Определяют содержание лития в пробе, сравнивая интенсивности излучения, полученные при анализе контрольного и анализируемого растворов.

Примечания. 1. Смола, применяемая в методе определения кальция (см. стр. 128), сильно загрязнена стронцием, который не удается извлечь полностью. Поскольку стронций мешает определению лития, для анализа необходимо использовать смолу, не бывшую в употреблении.

2. В указанном методе литий извлекается на 65—75%. Пересчетный коэффициент получают сравнением величин отсчетов для анализируемого и стандартного растворов лития.

Метод фотометрии пламени

Аппаратура

Для анализа требуется полиэтиленовая колесика (см. стр. 139) и фотометр с монохроматором — селектором длины волны, фотосуммирующим в качестве детектора и кислородно-водородной горелкой Ескмана. Рекомендуется следующий режим работы:

Давление газов, атм		
водорода	0,0222	
кислорода	1,22	(см. примечание)
Длина волны, Å	6708	
Ширина щели, мм	0,15	

Ход определения. Порядок работы при определении лития этим методом аналогичен описанному в предыдущей методике вплоть до той стадии, когда объединенные элюаты упаривают досуха. В данном методе остаток растворяют в 5 мл соляной кислоты (1 : 9).

Устанавливают монохроматор на максимальное преломление на линии лития 6708 Å. Используют для настройки стандартный раствор лития концентрации 0,2 мкг Li/мл. Измеряют интенсивность излучения этого стандартного раствора лития, контрольного, холостого и анализируемого при максимальной длине волны. Проводят аналогичные измерения для всех растворов при длинах волн на 100 Å выше и ниже λ_{max} . Определяют интенсивность излучения фона как среднюю из двух измерений при длинах волн на 100 Å выше и ниже максимальной и вычитают полученную величину из значения интенсивности излучения при λ_{max} .

Находят разности интенсивностей излучения контрольного и холостого, а также анализируемого и холостого растворов.

Определяют содержание лития в пробе, сравнивая скорректированные значения интенсивностей излучения анализируемого и контрольного растворов.

Примечание. Давление водорода и кислорода для получения нужного пламени в разных горелках различно. Оптимальное давление кислорода для данной горелки указывается в ее паспорте, а соответствующее давление водорода легко устанавливается экспериментально.

МАГНИЙ

Магний определяют спектральными методами (см. стр. 169 и 172). Кроме того, этот элемент можно определять фотометрическим методом, используя титановый желтый (см. стр. 58).

При анализе пиркониевых и гафниевого продуктов применяют следующую методику растворения пробы.

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 8 мл серной кислоты (1 : 1) и растворяют пробу, добавляя

по каплям фтористоводородную кислоту. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, упаривают до появления паров серной кислоты и продолжают анализ как описано на стр. 58.

С небольшими изменениями этот метод применим для определения более 0,02% магния, но если содержания магния меньше, рекомендуются спектральные методы.

МАРГАНЕЦ

Марганец обычно определяют спектральными методами (см. стр. 169 и 172). Кроме того, марганец в Zr10, Zr20, Zr30 и гафнии может быть определен фотометрически после окисления его иодатом калия до перманганата (см. стр. 60). В качестве катализатора используется небольшой кусок платиновой сетки.

При анализе этих продуктов берут навеску пробы 1 г, а оптическую плотность раствора определяют в кювете с толщиной слоя 4 см.

МОЛИБДЕН И МЕДЬ

Молибден в Zr10, Zr20, Zr30 и гафнии обычно определяют одновременно с медью полярографическим методом (см. стр. 134).

Применяют также фотометрические методы анализа (см. стр. 65 и 66), но со следующими изменениями.

Рекомендуемую навеску пробы помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и растворяют пробу, нагревая ее с 5 г гидросульфата калия и с концентрированной серной кислотой. Для навески 0,5 г берут 10 мл кислоты, а для 0,1 г — 8 мл кислоты.

После окисления раствора азотной кислотой и упаривания до появления паров серной кислоты его охлаждают и разбавляют до объема 25 мл, кипятят 5 мин для размягчения остаточной серы, охлаждают до комнатной температуры и продолжают анализ, как описано в методике.

Для определения менее 0,002% молибдена, например при анализе гафния реакторного сорта, помимо полярографического метода (см. стр. 134), можно использовать фотометрический метод, приведенный ниже.

Для определения небольших количеств молибдена и меди применим также спектральный метод (см. стр. 169).

Фотометрический метод определения $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$ % молибдена

Реактивы

Растворы железо-аммонийных квасцов и хлорида олова (II). Методика приготовления этих растворов описана на стр. 65.

Стандартный раствор молибдена. Разбавляют 50 мл стандартного раствора молибдена концентрации 0,1 мг Мо/мл (см. стр. 65) до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,01 мг молибдена.

Построение калибровочного графика. В шесть делительных воронок емкостью 100 мл наливают 0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мл стандартного раствора молибдена, добавляют по 50 мл серной кислоты (1 : 9), 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов, 5 мл 5%-ного раствора тиоцианата калия, 5 мл раствора хлорида олова (II) и 10 мл *n*-бутилацетата. Встряхивают воронки в течение 1 мин, дают слоям отстояться и сливают нижний водный слой. Промывают органическую фазу 5 мл раствора хлорида олова (II) и сливают водный слой. Переливают органические фазы в мерные колбы емкостью 25 мл и доливают до метки *n*-бутилацетат.

Дают растворам постоять 15 мин и измеряют оптические плотности при длине волны 470 нм в кюветах с толщиной слоя 4 см.

Ход определения. Навеску пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и 5 г гидросульфата калия. Нагревают до полного растворения пробы, окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Разбавляют водой до объема 25 мл и кипятят 2—3 мин.

Переливают раствор в делительную воронку емкостью 100 мл, разбавляют водой до объема 50 мл, добавляют 1 мл раствора железо-аммонийных квасцов и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание молибдена в пробе определяют по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,00005% при содержании молибдена 0,001%.

НИКЕЛЬ

Никель в Zr10, Zr30 и гафнии обычно определяют спектральными методами (см. стр. 169 и 172). Для определения никеля в этих продуктах применим также фотометрический метод. При анализе сплава Zr30 медь предварительно отделяют электролизом окисленного раствора. Никель в сплаве Zr20 можно определять фотометрическим (см. стр. 71) или полярографическим методом. Весовой и объемный методы (см. стр. 70) также применимы для определения никеля в циркониевых и гафниевых продуктах.

Для определения менее 0,02% никеля, например в пробах циркония или гафния реакторного сорта, фотометрический метод должен быть несколько изменен.

Навеску пробы 0,4 г растворяют в смеси 10 мл серной кислоты (1 : 4) и 0,5 мл борофтористоводородной кислоты. После окисления раствора азотной кислотой и удаления окислов азота его охлаждают и переливают в мерную колбу емкостью 50 мл (при растворении и других операциях стараются использовать минимальное количество воды). Добавляют 7,5 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, охлаждают, нейтрализуют раствором аммиака (контролируют pH раствора по лакмусовой бумаге) и приливают избыток аммиака 5 мл. Охлаждают раствор, добавляют 5 мл бромной воды (насыщенной) и продолжают анализ, как описано на стр. 71.

Полярграфический метод определения никеля в сплаве Zr-20

Реактивы

Раствор фона. Растворяют 32,5 г хлорида аммония и 31,5 г сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 75 мл воды, добавляют 125 мл раствора аммиака и разбавляют до объема 250 мл.

Стандартный раствор никеля. Разбавляют 25 мл стандартного раствора никеля концентрации 1,0 мг Ni/мл (см. стр. 70) до 250 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг никеля.

Ход определения. Параллельно с каждой партией проб анализируют холостой и контрольный растворы. В качестве контрольного можно взять либо раствор, полученный после растворения пробы высококичистого циркония, к которому добавлен 0,1 мг никеля, либо раствор, в котором растворено 0,2 г стандартного сплава Zr20.

Навеску пробы 0,2 г растворяют в смеси 10 мл воды и 1 мл бромоводородной кислоты. Осторожно нагревают раствор для ускорения растворения пробы, окисляют 0,25 мл концентрированной азотной кислоты, осторожно кипятят 1 мин для удаления оксидов азота и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора фона и разбавляют до метки водой. Переносят раствор в полярграфическую ячейку и снимают полярграмму при 25 °С.

Потенциал полувольты никеля равен $-0,90$ в.

Режим работы на квадратно-волновом полярграфе:

Начальный потенциал, в	$-0,50$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/8$ или $1/4$

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание никеля в пробе.

Воспроизводимость метода 0,002% при содержании никеля в пробе 0,05%.

НИОБИЙ

Фотометрические методы определения ниобия основаны на реакции образования желтого комплексного соединения при взаимодействии ионов ниобия с пирогаллолом в щелочном растворе оксалата аммония¹⁴⁴⁻¹⁴⁶. Первый метод предназначен в основном для определения 2—7% ниобия в циркониевых сплавах. Если содержание ниобия превышает 7%, рекомендуется дифференциальный метод. Эти методы применимы также для определения содержания ниобия в танталонниобиевых сплавах.

Для получения воспроизводимых результатов необходимо добавлять тщательно контролируемые количества гидросульфата калия, оксалата аммония и раствора пирогаллола.

Полного развития окраска достигает через 5 мин, и оптическая плотность раствора сохраняется стабильной в течение не менее 90 мин, но слегка уменьшается с повышением температуры.

В присутствии железа результаты несколько завышаются, поэтому вводят поправку. Мешает определению и молибден, который необходимо отделять. Медь и вольфрам соответственно до 5 и до 1% не оказывают значительного влияния на результаты определения ниобия при содержании его 2—7%. Титан в количестве более 0,01% сильно мешает анализу. В присутствии циркония оптическая плотность комплекса несколько понижается, но этот эффект может быть компенсирован введением соответствующих количеств циркония в калибровочные растворы.

Ниобий в циркониевых сплавах можно определять также методом, основанным на образовании комплексного соединения, окрашенного в желтый цвет, при взаимодействии ионов ниобия с перекисью водорода в концентрированном сернической кислотой¹⁴⁴. Этот метод применим для анализа циркониевых сплавов, содержащих от 0,1 до 60% ниобия, но его нельзя использовать для определения ниобия в танталонниобиевых сплавах.

Определению 0,5—3% ниобия не мешает присутствие до 1% хрома, кобальта, меди, марганца, никеля и тантала. Влияние образующихся пероксидных комплексов молибдена, титана, вольфрама и ванадия на оптическую плотность раствора незначительно при условии, что содержание этих элементов не превышает соответственно 0,1; 0,5; 0,25 и 0,02%.

Для компенсации мешающего влияния ионов трехвалентного железа на оптическую плотность в качестве раствора сравнения используется раствор пробы, не содержащий перекиси водорода.

В процессе анализа применяется концентрированная серная кислота. Поэтому следует работать в резиновых перчатках и защитных очках.

Фотометрический метод определения 2—7% ниобия с применением пирогаллола

Реактивы

Пирогаллол, 2%-ный щелочной раствор. Растворяют 2,0 г пирогаллола в 40 мл 20%-ного раствора сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 40 в сухую мерную колбу емкостью 100 мл. Промывают фильтр таким количеством раствора сульфата натрия, чтобы суммарный объем фильтрата составил 100 мл.

Стандартный раствор ниобия. Прокаливают 30 мин 0,1 г пентоксида ниобия высокой чистоты при 850 °С, охлаждают, помещают 0,0715 г окиси в небольшую платиновую чашку, сплавляют с 10 г гидросульфата калия и охлаждают. Переносят чашку с содержимым в стакан емкостью 400 мл, добавляют горячий раствор оксалата аммония (20,0 г оксалата на 250 мл горячей воды), осторожно нагревают до полного растворения расплава и охлаждают раствор. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг ниобия.

Раствор циркония или тантала (см. примечание 1). Помещают 0,15 г (см. примечание 2) высококичистого циркония или тантала в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 4,2 г гидросульфата калия, нагревают колбу над горелкой Мекера до полного растворения металла и охлаждают раствор. Добавляют 6,4 г оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, растворенного в 60 мл горячей воды, осторожно нагревают до полного растворения расплава и охлаждают

раствор. При охлаждении выделяются кристаллы. Сливают раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, взбалтывают его до полного растворения кристаллов и доливают воду до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 0,6 мг циркония или тантала.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 50 мл помещают по 25 мл раствора циркония или тантала. В четыре из них добавляют 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора ниобия. Оставшийся раствор используют в качестве холостого. К каждому раствору добавляют следующие количества 4%-ного раствора оксалата аммония и 10%-ного раствора гидросульфата калия:

Стандартный раствор ниобия, мл	0	1,0	2,0	3,0	4,0
Оксалат аммония, 4%-ный раствор, мл	4,0	3,0	2,0	1,0	0
Гидросульфат калия, 10%-ный раствор, мл	0,8	0,6	0,4	0,2	0

К каждому раствору добавляют по 20 мл 2%-ного щелочного раствора пирогаллола, доливают до метки воду и дают постоять 15 мин при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Измеряют оптические плотности при длине волны 450 мμ в кюветках с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. В зависимости от содержания ниобия берут следующие навески пробы:

Содержание ниобия, %	2—3	4—5	6—7
Навеска, г	0,15	0,10	0,07

Одновременно с анализом каждой партии проб проводят анализ холостого раствора, содержащего только реактивы. Проверяют не менее двух точек калибровочного графика.

Тонко измельченную пробу помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5,0 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения прозрачного плава (см. примечание 3) и охлаждают. Добавляют 8,0 г оксалата аммония, растворенного в 60 мл горячей воды, осторожно нагревают до полного растворения пробы и охлаждают раствор, при этом выделяются кристаллы. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, взбалтывают для растворения кристаллов и доливают воду до метки. Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 20 мл 2%-ного щелочного раствора пирогаллола и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Вычитают из полученной величины оптической плотности оптическую плотность холостого раствора и по калибровочному графику находят содержание ниобия в пробе. Вводят поправку на присутствие железа (см. примечание 4).

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании ниобия в пробе 5%.

Фотометрический дифференциальный метод определения 7—20% ниобия с применением пирогаллола

Реактивы

Пирогаллол, 2%-ный щелочной раствор (см. стр. 145).

Стандартный раствор ниобия. Прокаливают 0,3 г высокоочищенной пятиокиси ниобия 30 мин при 850°C и охлаждают. Переносят 0,286 г окиси в небольшую платиновую чашку и продолжают, как описано на стр. 145.

В 1 мл полученного раствора содержится 0,4 мг ниобия.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят одновременно с анализом каждой партии проб. В пять мерных колб емкостью 50 мл помещают по 25 мл раствора циркония или тантала (см. стр. 145) и добавляют 2,5; 2,75; 3,0; 3,25 и 3,5 мл стандартного раствора ниобия. В каждую из колб добавляют следующие количества 4%-ного раствора оксалата аммония и 10%-ного раствора гидросульфата калия:

Стандартный раствор ниобия, мл	2,5	2,75	3,0	3,25	3,5
Оксалат аммония, 4%-ный раствор, мл	1,5	1,25	1,0	0,75	0,5
Гидросульфат калия, 10%-ный раствор, мл	0,3	0,25	0,2	0,15	0,1

Добавляют 20 мл 2%-ного щелочного раствора пирогаллола, разбавляют водой до метки и дают раствору постоять в течение 15 мин при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Две кюветы с толщиной слоя 2 см (предварительно вымытые хромовой смесью, см. стр. 61), предназначенные для анализируемого раствора и для раствора сравнения, ополаскивают водой, дважды — этиловым спиртом и один раз — диэтиловым эфиром. После того как стечет жидкость со стенок кювет, протирают внешнюю поверхность замшей. Определяют холостой отсчет кюветы, заполнив каждую из них 2,5 мл раствора сравнения, содержащего реактивы, затем измеряют оптическую плотность растворов относительно друг друга при длине волны 450 мμ. Повторяют измерения с интервалами 1 мин до тех пор, пока показания прибора не станут постоянными. При всех последующих измерениях оптических плотностей вносят поправку на холостой отсчет кюветы.

Последовательно заполняют кювету для анализируемого раствора остальными стандартными растворами и измеряют оптическую плотность каждого из них относительно оптической плотности 2,5 мл раствора сравнения.

Строят кривую зависимости относительной оптической плотности от содержания ниобия в мг/50 мл раствора.

Ход определения. В зависимости от содержания ниобия берут следующие навески пробы:

Содержание ниобия, %	7—9	10—11	12—14	15—18	20
Навеска пробы, г	0,15	0,125	0,10	0,075	0,06

Тонко измельченную пробу помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5,0 г гидросульфата калия и нагревают колбу на горелке Мекера до получения прозрачного плава (см. примечание 3). Подготавливают раствор для измерения оптической плотности, как указано на стр. 146.

Измеряют оптическую плотность относительно оптической плотности 2,5 мл раствора сравнения, как описано при построении калибровочного графика.

Содержание ниобия в пробе находят по калибровочному графику.

Вводят поправку на присутствие железа (см. примечание 4). Воспроизводимость метода 0,1% при содержании ниобия 10%.

Примечания. 1. Этот раствор не является стандартным, поскольку концентрация его определена недостаточно точно.

2. Указанная навеска берется при содержании ниобия в пробе 2—3 или 7—9%. Если содержание ниобия выше, навеска циркония или тантала уменьшается.

3. Для проб, трудно сплавляемых с гидросульфатом калия, рекомендуется следующая методика растворения.

Помещают пробу в платиновую чашку, добавляют 10 мл воды и 1 мл концентрированной азотной кислоты, осторожно нагревают раствор, затем по каплям добавляют фтористоводородную кислоту. После того как проба растворится,

добавляют 1 мл серной кислоты (1 : 1), упаривают раствор досуха, прокалывают остаток 10 мин при 800 °С и охлаждают. Сплавляют остаток с 5,0 г гидросульфата калия и продолжают, как описано в методике.

Если в пробе содержится более 0,1% молибдена, методика изменяется.

Сплавляют пробу с гидросульфатом калия, обрабатывают холодный расплав горячей водой 15 мин и охлаждают. Добавляют 30 мл раствора аммиака, нагревают до кипения и выдерживают при температуре чуть ниже точки кипения 15 мин. Отфильтровывают осадок через фильтровальную массу и промывают ее горячим раствором аммиака (1 : 50), содержащим 5 г нитрата аммония на 100 мл раствора. Высушивают осадок вместе с бумажной массой, обугливают массу, прокалывают 10 мин при 800 °С и охлаждают. Сплавляют остаток (смесь окислов) с 5,0 г гидросульфата калия и продолжают, как описано в методике.

4. Чтобы внести поправку на присутствие железа (до 0,3%) определяют содержание железа в пробе, как описано на стр. 136, и вычитают 4/3 полученного значения из содержания ниобия.

Фотометрический метод с применением перекиси водорода

В связи с тем, что в этом методе применяется концентрированная серная кислота, следует работать в резиновых перчатках и предохранительных очках.

Оптические плотности всех растворов, в том числе оптическая плотность компенсирующего раствора, должны измеряться относительно воды.

Если указано, что добавляется холодный реактив, это означает, что температура его ниже 15 °С.

Реактивы

Перекись водорода. Помещают 50 мл концентрированной серной кислоты в стакан емкостью 150 мл, добавляют по каплям 4 мл 100%-ной перекиси водорода, осторожно помешивая раствор, и охлаждают. Переливают раствор в сухую мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки концентрированной серной кислотой, перемешивают и осторожно ослабляют пробку.

Стандартный раствор ниобия. Прокалывают 0,5 г высокочистой пентаоксида ниобия 30 мин при 850 °С и охлаждают. Переносят 0,3575 г окиси в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения прозрачного плава и охлаждают. Вводят 10 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до полного растворения расплава и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют до метки концентрированной серной кислотой. В 1 мл полученного раствора содержится 0,5 мг ниобия.

Построение калибровочных графиков. Для анализа проб, содержащих 0,1—0,5% ниобия. В пять мерных колб емкостью 100 мл наливают 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 и 2,0 мл стандартного раствора ниобия, вводят во все колбы, а также в колбу для холостого раствора по 50 мл холодной концентрированной серной кислоты, затем медленно из бюретки по 5 мл холодного раствора перекиси водорода, осторожно перемешивают растворы и охлаждают. Доливают до метки холодную концентрированную серную кислоту, осторожно перемешивают, ослабляют пробку и дают растворам постоять 5 мин при 20 °С.

Измеряют оптические плотности при длине волны 365 нм в кюветках с толщиной слоя 4 см, используя фильтр «Чанс ОХ № 7». По результатам измерений строят калибровочный график.

Для анализа проб, содержащих более 0,5% ниобия. В шесть мерных колб емкостью 100 мл наливают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 мл стандартного раствора

ниобия. Далее продолжают, как при построении предыдущего графика, но для измерения оптической плотности используют кювету с толщиной слоя 1 см.

Ход определения. При анализе по любой из указанных методик обязательно выполняют холостое определение.

Определение 0,1—0,5% ниобия. Переносят навеску пробы 0,4 г в сухую коническую колбу емкостью 100 мл. Добавляют 10 г гидросульфата калия, 20 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до полного растворения пробы и охлаждают до 15 °С. Переливают раствор в сухую мерную колбу емкостью 100 мл, ополаскивают коническую колбу холодной концентрированной серной кислотой, доливают ту же кислоту до метки и осторожно перемешивают.

Переносят сухой пипеткой 50 мл раствора в сухую мерную колбу емкостью 100 мл. Оставшийся раствор разбавляют холодной концентрированной серной кислотой до объема 100 мл и используют в качестве компенсирующего раствора. К 50 мл раствора из бюретки медленно, по каплям добавляют 5,0 мл холодной перекиси водорода, осторожно перемешивая раствор. Доливают до метки холодную концентрированную серную кислоту, осторожно перемешивают, ослабляют пробку и дают раствору постоять 5 мин при 20 °С. Продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Из полученного значения оптической плотности вычитают величину оптической плотности холостого раствора.

Содержание ниобия в пробе находят по калибровочному графику.

Определение 0,5—3% ниобия. Навеску пробы 0,4 г помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл и продолжают анализ по предыдущей методике, но для измерения оптической плотности используют кювету с толщиной слоя 1 см.

Содержание ниобия в пробе находят по калибровочному графику.

Определение 3—60% ниобия. При анализе каждой партии проб проверяют две точки калибровочного графика.

Навеску пробы 0,2 г помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия, 10 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до полного растворения пробы и охлаждают до 15 °С. Переливают раствор в сухую мерную колбу емкостью 100 мл и ополаскивают коническую колбу холодной концентрированной серной кислотой. Затем доливают до метки ту же концентрированную серную кислоту, осторожно перемешивают раствор и продолжают анализ, как при определении 0,1—0,5% ниобия (см. примечание).

Примечание. Для анализа проб, содержащих 3—6% ниобия, берут аликвотную часть, равную 50 мл, а для анализа проб, содержащих более 6% ниобия, аликвотную часть уменьшают. Например, для анализа сплава, состоящего из 50% ниобия и 50% циркония, аликвотная часть равна 5 мл.

АЗОТ

Для определения содержания азота в циркониевых и гафниеых материалах применимы методы, описанные на стр. 73—75, но окисляют анализируемый раствор лишь 2—3 каплями 100%-ной перекиси

си водорода, если для растворения компонентов, например меди и олова, не требуется большее количество этого реактива.

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Кислород и водород определяют в цирконии и в сплавах на его основе методом вакуумного плавления (см. стр. 77).

Для анализа гафния реакторного сорта рекомендуется навеска пробы 0,1—0,2 г и навеска платины 25 г, так как этот материал содержит менее 0,02% кислорода. Лучше использовать более чувствительный метод анализа, например включающий газовую хроматографию.

ФОСФОР

Для определения фосфора в циркониевых и гафниевых материалах применимы методы, описанные на стр. 85—86, но требуемый объем 10%-ного раствора тартрата аммония составляет 15 мл.

КРЕМНИЙ

Прямой фотометрический метод (см. стр. 88), основанный на реакции образования молибденовой сини, применим для определения 0,01—0,5% кремния в циркониевых и гафниевых материалах. Оптическая плотность комплекса остается стабильной не менее 45 мин. Определению 0,1—0,5% кремния не мешает присутствие до 5% железа, алюминия, хрома, ванадия, никеля, молибдена и магния. Содержание кремния ниже 0,01% определяют спектрографическими методами (см. стр. 169 и 172). При содержании кремния 0,002—0,02% может быть применен фотометрический метод, описанный ниже (при условии, что навеска пробы составляет 2,5 г, а объем фтористоводородной кислоты — 4 мл).

Фотометрический метод

Реактивы описаны на стр. 88.

Построение калибровочного графика. В небольшую платиновую чашку (см. примечание) помещают 0,25 г высокочистого циркония (или гафния), добавляют 15 мл 5 н. серной кислоты, затем по каплям 1 мл фтористоводородной кислоты. Хранят раствор при температуре ниже 30 °С.

После растворения продолжают, как описано на стр. 88 при построении первого калибровочного графика, но перед добавлением раствора хлорида олова дают раствору постоять 10 мин.

Ход определения. *Определение 0,1—0,5 % кремния.*

Анализируют навеску пробы 0,25 г, как при построении калибровочного графика.

Определение 0,01—0,1% кремния. Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку (см. примечание), добавляют 15 мл 2,5 н. серной кислоты, затем по каплям 2 мл фтористоводородной кислоты, поддерживая температуру раствора ниже 30 °С. После того

как проба растворится, разбавляют раствор водой до объема 250 мл в полиэтиленовом стакане.

Переносят полиэтиленовым мерным цилиндром или полиэтиленовой пипеткой 10 мл раствора в полиэтиленовую колбу емкостью 60 мл и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Примечание. Можно растворять в полиэтиленовом стакане.

НАТРИЙ

Для определения натрия в цирконии применяют атомно-абсорбционный метод (см. стр. 91) и метод фотометрии пламени (см. стр. 94). Лучше пользоваться первым методом, так как он менее чувствителен к влиянию фона и пыли, находящейся в атмосфере.

ТАНТАЛ

В данном разделе описаны два фотометрических метода определения тантала, основанных на образовании желтого комплекса при взаимодействии ионов тантала с пирогаллолом в кислом растворе оксалата аммония¹⁴⁴⁻¹⁴⁶.

Первый метод предназначен главным образом для определения 2—7% тантала в циркониевых сплавах. Если содержание тантала выше, рекомендуется использовать второй (дифференциальный) метод. Оба метода в равной степени применимы для определения тантала в ниобийтанталовых сплавах.

Для получения воспроизводимых результатов количества вводимых реактивов должны тщательно контролироваться. С повышением температуры наблюдается небольшое уменьшение оптической плотности комплекса.

В присутствии ниобия и железа результаты оказываются слегка завышенными, необходимо вводить поправку. Молибден даже в небольших количествах мешает анализу и должен быть отделен. Медь, алюминий и никель при содержании каждого из этих элементов до 5%, ванадий — до 0,5% и вольфрам — до 0,2% не оказывают заметного влияния на определение 2—7% тантала. Цирконий также не мешает анализу, но титан в количествах, превышающих 0,01%, влияет на результаты анализа.

Фотометрический метод определения 2—7% тантала

Реактивы

Пирогаллол, 15%-ный раствор. Растворяют 15,0 г пирогаллола в 60 мл воды и 5,0 мл серной кислоты (1 : 1). Раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40 в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Стандартный раствор тантала. Прокаливают 0,15 г высокочистой пятиокиси тантала 30 мин при 850 °С и затем охлаждают. Помещают 0,1221 г окиси в небольшую платиновую чашку, сплавляют с 10 г гидросульфата калия и охлаждают. Переносят чашку вместе с содержимым в стакан емкостью 400 мл, добавляют горячий раствор оксалата аммония, содержащий 20 г

$\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 250 мл воды, осторожно нагревают до тех пор, пока ра сплав полностью не растворится, затем охлаждают раствор. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют до метки водой. В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг тантала.

Стандартный раствор ниобия. Прокаливают 0,16 г пятиокси ниобия высокой чистоты 30 мин при 850 °С и охлаждают. Переносят 0,143 г окиси в коническую колбу емкостью 100 мл, сплавляют с 2,0 г гидросульфата калия и охлаждают. Добавляют горячий раствор оксалата аммония, содержащий 4 г соли в 60 мл воды, осторожно нагревают до полного растворения расплава и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и доливают воду до метки. В 1 мл полученного раствора содержится 1,0 мг ниобия.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 50 мл наливают 0; 2,0; 4,0; 6,0 и 7,5 мл стандартного раствора тантала и добавляют следующие количества 4%-ного раствора оксалата аммония и 10%-ного раствора гидросульфата калия:

Стандартный раствор тантала, мл	0	2,0	4,0	6,0	7,5
Оксалат аммония, 4%-ный раствор, мл	25,0	23,0	21,0	19,0	17,5
Гидросульфат калия, 10%-ный раствор, мл	5,0	4,6	4,2	3,8	3,5

К каждому раствору добавляют по 5,0 мл 15%-ного раствора пирогаллола, разбавляют растворы водой до метки и дают постоять 15 мин при 20 ± 1 °С. Измеряют оптические плотности при длине волны 400 нм в кюветках с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Построение корректировочного графика. В четыре мерные колбы емкостью 50 мл наливают 5,0; 12,5; 17,5 и 25,0 мл стандартного раствора ниобия и далее продолжают, как при построении калибровочного графика.

Ход определения. Параллельно с анализом каждой партии проб проводят холостой анализ и проверяют по крайней мере две точки калибровочного графика, как описано выше.

Навеску тонко измельченной пробы 0,15 г помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5,0 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения прозрачного плава (см. примечания 1 и 2) и охлаждают. Добавляют раствор оксалата аммония, содержащий 10 г соли в 60 мл воды, осторожно нагревают до тех пор, пока расплав полностью не растворится и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5,0 мл кислого 15%-ного раствора пирогаллола, разбавляют водой до метки и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание тантала в пробе определяют по калибровочному графику. Если необходимо, вводят поправку на присутствие ниобия и железа (см. примечание 2).

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании тантала 5%

Фотометрический дифференциальный метод определения 7—20% тантала

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят одновременно с анализом каждой партии проб.

В четыре мерные колбы емкостью 50 мл наливают 7,5; 10,0; 12,5 и 15,0 мл стандартного раствора тантала (см. стр. 151). К каждому раствору добавляют

следующие количества 4%-ного раствора оксалата аммония и 10%-ного раствора гидросульфата калия:

Стандартный раствор тантала, мл	7,5	10	12,5	15
Оксалат аммония, 10%-ный раствор, мл	17,5	15	12,5	10
Гидросульфат калия, 10%-ный раствор, мл	3,5	3	2,5	2

Добавляют 5,0 мл кислого 15%-ного раствора пирогаллола, разбавляют водой до метки и дают растворам постоять 15 мин при 20 ± 1 °С. Ополаскивают две кюветы с толщиной слоя 2 см (предварительно кюветы промывают, как описано на стр. 61) для раствора сравнения и для анализируемого раствора один раз водой, дважды этиловым спиртом и один раз — диэтиловым эфиром. После того как кюветы высохнут, их внешнюю поверхность протирают замшей. Заполняют кюветы 7,5 мл раствора сравнения, содержащего реактивы, и определяют оптическую плотность растворов относительно друг друга при длине волны 400 нм.

Повторяют измерения с интервалами 1 мин до тех пор, пока показания прибора не станут постоянными. При всех измерениях оптической плотности вносят определенную выше поправку.

Заполняют кювету для анализируемого раствора последовательно стандартными растворами и измеряют оптическую плотность каждого раствора относительно 7,5 мл раствора сравнения.

Строят график зависимости относительной оптической плотности от содержания тантала в мг Та/50 мл раствора.

Построение корректировочного графика см. на стр. 152.

Ход определения. Тонко измельченную навеску пробы 0,15 г помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5,0 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения прозрачного плава (см. примечания 1 и 2) и продолжают анализ, как описано на стр. 152.

Измеряют оптическую плотность относительно 7,5 мл раствора сравнения, как при построении калибровочного графика.

Содержание тантала в пробе определяют по калибровочному графику. Если необходимо, вносят поправку на присутствие ниобия и железа (см. примечание 2).

Воспроизводимость метода 0,1% при содержании тантала 10%.

Примечания. 1. Для растворения труднорастворимых проб используют методику, описанную в примечании 3 к разделу «Ниобий» (см. стр. 147).

2. Если молибден присутствует в количествах более 0,05%, его необходимо отделять, как указано в примечании 3 к разделу «Ниобий» (см. стр. 148).

Для введения поправки на присутствие железа (до 0,5%) определяют содержание этого элемента по методике, описанной на стр. 148 в разделе «Железо», и вычитают $\frac{1}{5}$ этой величины из содержания тантала в пробе.

ОЛОВО И СВИНЕЦ

Олово как компонент сплавов на основе циркония или гафния, например сплава Zr20, можно определять объемным методом. Этот метод основан на восстановлении олова алюминием с последующим титрованием раствора двухвалентного олова стандартным раствором иодата калия¹⁰⁹. Кроме того, можно использовать более быстрый полярографический метод.

Ванадий и молибден при содержании более 5% мешают определению. В присутствии ниобия получаются завышенные результаты

в связи с частичным восстановлением ниобия и последующим его окислением. Но влияние ниобия можно устранить, добавив в раствор перед восстановлением алюминием лимонную кислоту. Слегка изменив методику, можно устранить мешающее влияние хрома.

Для анализа продуктов, содержащих менее 0,02% олова, например Zr 10, Zr 30 и гафния, обычно пользуются спектральными методами (см. стр. 169 и 172). Можно применять и полярографический метод и одновременно с оловом определять в этих материалах небольшие количества свинца (менее 0,02%)^{138, 142}.

Определение олова

Объемный метод

Реактивы

Тетрахлорид титана, раствор. Растворяют 5 г высокочистого титана в 250 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 10 мг титана.

Стандартный раствор олова. Растворяют 1,187 г высокочистого олова в 100 мл соляной кислоты (1 : 1), затем охлаждают. Разбавляют раствором соляной кислоты (1 : 1) до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 1,187 мг олова.

Иодат калия, 0,02 н. раствор. Растворяют 0,7134 г иодата калия, высушенного при 105 °С, и 10 г иодида калия в воде. Добавляют 25 мл 0,2%-ного раствора гидроксида натрия и разбавляют до объема 1 л.

Определяют титр этого раствора по стандартному раствору олова в присутствии 0,2 г высокочистого циркония в условиях хода анализа, результат уменьшают на величину, полученную в холостом опыте.

Теоретический титр 0,02 н. раствора иодата калия по олову равен 1,187 мг/мл.

Растворы иодата калия 0,01 н. и 0,005 н. готовят разбавлением 0,02 н. раствора.

Ход определения (см. примечание 1). В зависимости от содержания олова берут следующие навески пробы и объемы реактивов:

Содержание олова, %	0,5—20	0,1—0,5	0,05—0,1	0,02—0,05
Навеска пробы, г	0,2	1	2	5
Объем соляной кислоты, мл	50	50	50	75
Объем борофтористоводородной кислоты, мл	5	5	10	15

Навеску пробы помещают в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют соответствующие объемы концентрированной соляной и борофтористоводородной кислот и осторожно нагревают для ускорения растворения пробы. Стараясь не допускать испарения раствора во избежание потерь соляной кислоты. Добавляют 50 мл воды. 15 мл раствора хлорида титана и нагревают раствор до 70 °С (см. примечание 2). Помещают в раствор алюминиевую пластинку массой 1 г, толщиной 1,6 мм, площадью 4 см² и закрывают колбу пробкой со стеклянной трубкой, погруженной другим концом в раствор, содержащий 100 г гидрокарбоната натрия в 250 мл воды. Осторожно кипятят раствор до тех пор, пока алюминий полностью не растворится, продолжают кипятить еще 5 мин, затем охлаждают до комнатной температуры.

Добавляют в колбу 2 г иодида натрия и заменяют пробку с газотводной трубкой обычной резиновой или стеклянной притертой пробкой. Встряхивают колбу до полного растворения иодида натрия, добавляют 5 мл 1%-ного раствора крахмала и титруют раствор стандартным раствором иодата калия до появления характерной синей окраски в конечной точке.

В зависимости от содержания олова используют растворы иодата калия следующей концентрации:

Содержание олова, %	2,0—20	0,1—2,0	0,02—0,1
Концентрация раствора иодата калия, нормальность	0,02	0,01	0,005

Рассчитывают содержание олова в пробе.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании олова в пробе 5%.

Примечания. 1. При содержании олова в пробе 0,5—2%, а хрома более 0,5% или при содержании олова 2—20%, а хрома более 0,25% для уменьшения количества хрома применяют метод фракционирования. Когда этот метод неприменим, используют разделительный метод (см. ниже).

2. В случае необходимости добавляют более концентрированную соляную кислоту (до концентрации 1 : 4). Если в растворе присутствует ниобий, до восстановления алюминием добавляют 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты.

Метод фракционирования для анализа проб с высоким содержанием хрома

Ход определения. Разбавляют анализируемый раствор до объема 250 мл и берут аликвотную часть полученного раствора, в которой содержится меньше хрома (примечание 1 см. выше). Доводят кислотность по соляной кислоте до 1 : 1, добавляют 15 мл раствора хлорида титана и продолжают анализ, как описано на стр. 154.

При анализе проб с высоким содержанием хрома метод фракционирования не позволяет иногда получить содержание хрома в пределах, указанных в примечании 1 на стр. 155. В этом случае хром отделяют следующим методом.

Растворяют 0,2 г пробы в смеси 40 мл серной (1 : 4) и 5 мл борофтористоводородной кислот, осторожно нагревая раствор для ускорения растворения. Окисляют раствор небольшим избытком азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят 2—3 мин, охлаждают и разбавляют водой до 250 мл. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора сульфата кадмия 3CdSO₄·8H₂O и 20 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и нейтрализуют раствором аммиака. Приливают 10 мл серной кислоты (1 : 1), разбавляют раствор до объема 400 мл, нагревают до 80 °С, пропускают сероводород 30 мин и оставляют на ночь.

Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 12 и промывают осадок холодной водой, содержащей небольшое количество сероводорода. Растворяют осадок на фильтре 50 мл теплой концентрированной соляной кислоты, сливая раствор в коническую колбу емкостью 500 мл. Промывают фильтр 50 мл воды, добавляют 15 мл раствора хлорида титана и продолжают анализ, как описано на стр. 154.

Полярографический метод

Реактивы

Раствор фона. Растворяют 214 г хлорида аммония в 700 мл воды, добавляют 83 мл концентрированной соляной кислоты, раствор желатины (50 мг реактива в 25 мл горячей воды) и разбавляют до 1 л.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят анализ холостого раствора, состоящего из реактивов, и контрольный анализ. В качестве контрольного используют раствор пробы высокочистого циркония (или гафния), к которому добавлено 1,5 мг олова. Для контрольного анализа лучше брать навеску 0,1 г стандартного сплава Zr20.

Навеску пробы 0,1 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл и растворяют нагреванием с 5 мл концентрированной серной кислоты и 3 г гидросульфата калия. Окисляют раствор 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты, продолжают нагревать еще 5 мин и охлаждают (см. примечание). Разбавляют раствор 10 мл воды, осторожно кипятят до полного перехода растворимых солей в раствор, затем охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 10 мл раствора фона и доливают воду до метки.

Переносят раствор в полярографическую ячейку, пропускают через раствор азот (или аргон) 2 мин и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны олова равен $-0,47$ в.

Ниже приведен режим съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,30$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/010$

Измеряют высоту волны и определяют содержание олова в пробе.

Воспроизводимость метода 0,02% при содержании олова в пробе 1,5%.

Примечание. Можно рекомендовать и иную методику растворения. Пробу помещают в небольшую платиновую чашку и растворяют в смеси 15 мл серной (1 : 2) и 0,5 мл фтористоводородной кислот, добавляя ее по каплям. Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Осторожно смывают осадок со стенок чашки, снова упаривают до появления паров и охлаждают. Разбавляют раствор 10 мл воды, охлаждают и продолжают, как описано в методике.

Определение олова и свинца

Полярографический метод определения 0,002—0,02% олова или свинца

Реактивы

Стандартный раствор олова. Растворяют 0,5 г высокочистого олова в смеси 50 мл серной (1 : 4) и 2 мл концентрированной азотной кислот, охлаждают и разбавляют раствор серной кислотой (1 : 4) до 1 л. Разбавляют 50 мл полученного раствора серной кислотой (1 : 4) до 1 л.

В 1 мл этого раствора содержится 25 мкг олова.

Стандартный раствор свинца. Растворяют 0,5 г высокочистого свинца в 50 мл азотной кислоты (1 : 1) и разбавляют до 1 л. Разбавляют 50 мл этого раствора до 1 л.

В 1 мл полученного раствора содержится 25 мкг свинца.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят анализ холостого раствора, содержащего реактивы, и анализ контрольного раствора, полученного добавлением по 0,5% олова и свинца к раствору высокочистого циркония (по 25 мкг каждого элемента в расчете на 0,5 г пробы).

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку и растворяют в смеси 15 мл серной (1 : 2) и 1 мл фтористоводородной кислот (добавляется по каплям). Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Осторожно ополаскивают водой стенки чашки, снова упаривают раствор до появления паров и охлаждают. Доливают 10 мл воды, охлаждают, переливают раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и добавляют 5 мл раствора фона (см. стр. 155). При анализе проб, содержащих более 0,02% меди или 0,05% молибдена (например, проб сплава Zr30), в раствор добавляют 2 мл 2%-ного раствора гексацианоферрата калия. Разбавляют раствор до метки.

Сухой пипеткой переносят 5 мл раствора в полярографическую ячейку, пропускают через раствор азот (или аргон) 2 мин и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полуволны свинца и олова равен $-0,47$ в.

Ниже приведен режим съемки на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,3$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/32$ или $1/16$

Если для съемки полярограммы применяется осциллографический полярограф, через раствор 5 мин пропускают азот или аргон.

Условия съемки:

Начальный потенциал, в	$-0,2$
Чувствительность	Максимальная

Измеряют высоту волны свинца и олова.

К оставшимся 20 мл раствора пробы добавляют 1 мл 25%-ного раствора хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ для подавления влияния свинца. Энергично взбалтывают раствор 2 мин (применяют автоматический встряхиватель) и снимают полярограмму раствора, как описано выше.

Измеряют высоту полуволны при $-0,47$ в, вносят положительную поправку, равную 5%, и вычитают эту скорректированную величину из суммарной высоты полуволны олова и свинца. Вычитают из измеренных величин поправки, найденные при холостом измерении и, зная результат контрольного анализа, рассчитывают содержание свинца и олова в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0003% при содержании обоих элементов 0,005%.

ТИТАН

Титан в Zr10, Zr20, Zr30 и гафнии при содержании этого элемента ниже 0,005% обычно определяют спектральными методами (см. стр. 169 и 172, 183 и 184). Фотометрический метод, основанный на образовании в кислом растворе пертитановой кислоты, предназначен главным образом для контроля результатов спектрального анализа и применяется для анализа проб, содержащих 0,004—0,1% титана. Этот интервал можно расширить до 1% титана, если уменьшить навеску пробы или взять меньшую кювету. Для внесения поправки на присутствие железа и других окрашенных ионов в качестве компенсирующего раствора используют аликвотную часть анализируемого раствора, но без добавки перекиси водорода.

Если молибдена в пробе больше 0,02%, следует применять метод, в котором молибдат-ионы экстрагируют изоамилацетатом из солянокислого раствора⁴⁸. При анализе сплавов, содержащих ниобий, в раствор добавляют лимонную кислоту для образования растворимых комплексов ниобия. В этом случае оптическую плотность определяют при длине волны 430 нм, чтобы снизить до минимума влияние пероксиниобиевого комплекса.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор титана. В коническую колбу емкостью 100 мл помещают 0,1 г высокочистого титана, 2 г гидросульфата калия (см. примечание 1) и 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают над пламенем горелки Бунзена. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки серной кислотой (1 : 4).

В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг титана.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью по 50 мл наливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора титана. К каждому раствору, а также в колбу для холостого раствора добавляют 25 мл серной кислоты (1 : 4), разбавляют до метки водой и добавляют 1 мл 10%-ной перекиси водорода. Измеряют оптическую плотность при длине волны 400 нм в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. *Определение титана при отсутствии молибдена.*

Одновременно с анализом пробы проводят холостое определение.

Навеску пробы 1 г помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают колбу на плитке до полного растворения пробы, охлаждают раствор, окисляют его 1 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают до появления паров серной кислоты. Продолжают упаривать раствор еще 10 мин (см. примечание 2), охлаждают, добавляют 75 мл воды, осторожно нагревают до полного растворения расплава, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540 в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Переносят 50 мл раствора в сухую мерную колбу емкостью 50 мл. К оставшемуся раствору добавляют 1 мл воды и используют его в

качестве компенсирующего раствора. В мерную колбу емкостью 50 мл с компенсирующим раствором добавляют 1 мл 100%-ной перекиси водорода и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание титана в пробе находят по калибровочному графику.

Определение титана при наличии молибдена (при содержании последнего более 0,02%). Навеску пробы 1,0 г помещают в коническую колбу емкостью 150 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают на плитке до полного растворения пробы, охлаждают, окисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и упаривают раствор до появления паров серной кислоты. Продолжают упаривать раствор еще 10 мин, охлаждают, добавляют 40 мл воды и осторожно нагревают до полного растворения плава, переливают в делительную воронку емкостью 250 мл и к еще теплomu раствору (приблизительно при 30 °С) добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты, затем экстрагируют молибден четырьмя порциями изоамилацетата по 25 мл. Органические фазы отбрасывают.

Упаривают водный слой до появления паров серной кислоты, окисляют оставшиеся органические соединения несколькими каплями азотной кислоты, продолжают упаривать еще 10 мин, затем охлаждают. Добавляют 75 мл воды, осторожно нагревают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным, и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и продолжают анализ, как описано на стр. 158.

Примечания. 1. Проводят холостой анализ гидросульфата калия. Было показано, что некоторые сорта этого реактива содержат примесь титана.

2. При определении титана в цирконийниобиевых сплавах, содержащих 2,5% ниобия, упаривание анализируемого раствора после появления паров серной кислоты продолжают еще 10 мин, охлаждают и проводят экстракцию 10 мл 60%-ной горячей уксусной кислоты и 50 мл воды. Далее проводят анализ, как описано на стр. 158, но оптическую плотность измеряют при длине волны 430 нм.

К холостому раствору добавляют такое же количество ниобия (высокой чистоты), какое содержится в исходной пробе.

ВОЛЬФРАМ

Для определения 0,01—1,5% вольфрама рекомендуется фотометрический метод, основанный на образовании желтого комплекса вольфрама с тиоцианат-ионами. Значительную ошибку в результат анализа вносят более 0,01% ванадия и молибден при содержании более 0,05%. Добавлением к компенсирующему раствору эквивалентного количества молибдена можно ввести поправку на присутствие до 0,5% молибдена.

Метод определения вольфрама с применением дитиола, основанный на образовании зеленого комплекса при взаимодействии ионов вольфрама и толуол-3,4-дитиолом, предназначен в основном для определения менее 0,01% вольфрама. Молибден мешает анализу, и его необходимо отделить.

Полярнографический метод требует значительно меньше времени и служит для определения вольфрама в Zr10, Zr30 и гафнии, но он неприменим для определения вольфрама в Zr20 из-за мешающего влияния олова¹³⁸.

Небольшие количества вольфрама могут определяться также спектральным методом (см. стр. 169).

Фотометрический метод с применением тиоцианата натрия

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама. Растворяют 0,1794 г вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют раствор до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,1 мг вольфрама.

Тетрахлорид титана, раствор. Растворяют 1,0 г высокочистого титана в 50 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и доливают концентрированную соляную кислоту до 100 мл.

Этот реагент должен быть свежеприготовленным.

Построение калибровочного графика. В четыре конические колбы емкостью 100 мл помещают 2,0; 4,0; 12,0 и 16,0 мл стандартного раствора вольфрама и упаривают растворы досуха. В каждую колбу добавляют по 0,1 г высокочистого циркония и продолжают, как описано на стр. 102.

Ход определения. Методика анализа аналогична описанной на стр. 102, но для холостого анализа берут навеску высокочистого циркония.

Фотометрический метод с применением дитиола

Реактивы

Сульфат циркония или гафния, раствор. Растворяют 0,625 г высокочистого циркония (или гафния) в смеси 125 мл серной (1 : 4) и 1 мл бромфтористоводородной кислот. Осторожно нагревают для ускорения растворения и окисляют его небольшим избытком концентрированной азотной кислоты. Кипятят раствор для извлечения окислов азота, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки.

Ход определения. *Определение вольфрама в отсутствие молибдена.*

Методика анализа аналогична описанной на стр. 103, но вместо раствора сульфата титана берут раствор сульфата циркония или сульфата гафния.

Определение вольфрама в присутствии молибдена. Методика анализа аналогична описанной на стр. 104, но вместо раствора сульфата титана применяют раствор сульфата циркония или гафния.

Полярнографический метод

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама. Разбавляют 50 мл стандартного раствора вольфрама (см. выше) до 1 л.

В 1 мл полученного раствора содержится 5 мкг вольфрама.

Ход определения. Одновременно с анализом каждой партии проб проводят анализ холостого раствора и контрольного раствора, полученного добавлением 5 мкг вольфрама к раствору пробы.

Навеску пробы 0,1 г растворяют в смеси 5,0 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл воды и 0,25 мл бромфтористоводородной кислоты, нагревают до 70 °С для ускорения растворения и охлаждают. Добавляют 0,5 мл свежеприготовленного 25%-ного раствора персульфата аммония, постепенно нагревают, осторожно кипятят раствор 5 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу емкостью 10 мл и разбавляют водой до метки. Наливают раствор в полярнографическую кювету, пропускают через него азот (или аргон) 2 мин и снимают полярнограмму при 25 °С.

Потенциал полувольты вольфрама равен $-0,58$ в.

Условия работы на квадратно-волновом полярнографе:

Начальный потенциал, в	$-0,45$
Скорость сканирования, сек	3 или 4
Чувствительность	$\frac{1}{8}$ или $\frac{1}{4}$

Измеряют высоту волны и рассчитывают содержание вольфрама в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0003% при содержании вольфрама в пробе 0,005%.

УРАН

Оба рекомендуемых метода определения урана включают предварительную экстракцию ионов уранила из анализируемого раствора, содержащего добавку нитрата алюминия, раствором три-*n*-бутилфосфата в изооктане¹⁴⁹. После экстракции уран в пределах $1 \cdot 10^{-3}$ — $15 \cdot 10^{-3}$ % определяют фотометрическим методом, основанным на образовании желтого комплекса ионов уранила с дибензоилметаном.

Полное развитие окраски достигается через 15 мин, после чего окраска остается стабильной в течение не менее 2 ч.

Как показали контрольные опыты, присутствие до 0,4% хрома, меди, железа, свинца, марганца, молибдена, никеля, кремния, олова, титана и вольфрама не мешает определению урана. Уменьшение навески пробы дает возможность определять более высокие концентрации урана.

При необходимости определить меньшие концентрации урана¹⁵⁰ (до $5 \cdot 10^{-5}$ %), например в Zr10, Zr20 и гафнии, уран реэкстрагируют и определение заканчивают полярнографическим методом.

Потенциал полувольты урана в 0,25 н. азотнокислом растворе равен $-0,49$ в, но в условиях этого метода он составляет $-0,58$ в, видимо, в связи с присутствием перхлората.

При анализе полярнографическим методом определению урана не мешает присутствие до 2% олова, 1% меди, 0,2% железа и хрома и 0,1% никеля.

Если содержание молибдена в пробе превышает 0,02%, небольшие количества его экстрагируются вместе с ураном, в результате чего восстановительная волна молибдена накладывается на волну урана. Это явление можно устранить предварительной экстракцией шестивалентного молибдена изоамилацетатом из солянокислого раствора¹⁴⁸, однако экстрагируется только около 70% урана. Если содер-

жание урана ниже 0,0005%, удовлетворительные результаты получаются при использовании в качестве раствора сравнения стандартного раствора, проведенного через все стадии анализа. Нет необходимости вводить это усовершенствование при анализе гафния, Zr_{10} и Zr_{20} , обычно содержащих не более 0,001% молибдена.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор урана. Растворяют 0,4219 г уранилнитрата $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 50 мл азотной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до объема 1 л, а 100 мл этого раствора разбавляют водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 0,02 мг урана.

Нитрат алюминия, раствор. Растворяют 900 г нитрата алюминия $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 500 мл горячей воды, охлаждают раствор и разбавляют водой до 1 л.

м-Крезоловый пурпурный. Растворяют 0,1 г реактива в 50 мл воды, содержащей 2,62 мл 0,1 н. раствора едкого натра и разбавляют раствор до 100 мл.

Три-н-бутилфосфат (ТБФ), 5%-ный раствор в 100 мл изооктана.

Дибензоилметан, 1%-ный раствор. Растворяют 1 г реактива в ацетоне и доливают ацетон до 100 мл. К 17,5 мл 1%-ного раствора дибензоилметана добавляют 800 мл ацетона, 25 мл пиридина и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочного графика. В пять стаканов емкостью 30 мл помещают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора урана и разбавляют водой до объема 5 мл. К каждому раствору, а также к холостому раствору (5 мл воды) добавляют по одной капле фтористоводородной кислоты, по одной капле раствора м-крезолового пурпурного и по каплям — раствор аммиака до тех пор, пока цвет растворов не переменится с красного на оранжевый. Тотчас же добавляют по одной капле фтористоводородной кислоты, затем 10 мл раствора нитрата алюминия и переливают растворы в делительные воронки емкостью 100 мл. Добавляют 3,0 мл раствора ТБФ и встряхивают воронки 1 мин. После того как произойдет разделение слоев, сливают и отбрасывают водные слои. Переливают органические слои в сухие мерные цилиндры емкостью 10 мл, отливают по 2,0 мл в мерные колбы емкостью 25 мл, доливают до метки дибензоилметаном, перемешивают и дают растворам постоять 15 мин.

Используя в качестве раствора сравнения раствор дибензоилметана, определяют оптическую плотность при длине волны 410 нм в кювете с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Для каждой партии проб выполняют холостой анализ.

Навеску пробы 0,5 г (см. примечание 1) помещают в платиновую чашку емкостью 100 мл, добавляют 2 мл воды, 10 мл метилового спирта и 2 мл фтористоводородной кислоты, приливая ее по каплям. После того как проба растворится, добавляют еще 5 мл метилового спирта, окисляют раствор жидким бромом (примерно 0,5 мл), упаривают досуха на водяной бане в течение 2 ч при 60—65 °С, затем дают осадку постоять ночь при комнатной температуре (см. примечание 2). Добавляют к остатку каплю фтористоводородной кислоты, 5 мл воды (покачивая чашку, чтобы перевести в раствор растворимые соли), одну каплю раствора м-крезолового пурпурного и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание урана в пробе определяют по калибровочному графику.

Воспроизводимость метода 0,0002% при содержании урана в пробе 0,005%.

Примечания. 1. При содержании урана более 0,015% берут меньшие навески пробы.

2. При анализе гафния анализируемый раствор можно упарить досуха на бане с кипящей водой и сразу продолжать анализ (не оставляя остаток на ночь), так как в этих условиях цирконий образует слаборастворимые соединения.

Полярнографический метод

Реактивы

Стандартный раствор урана. Разбавляют 50 мл стандартного раствора урана (см. стр. 162) до 1 л.

В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг урана.

Ход определения. Для каждой партии проб готовят холостой и контрольный растворы. Контрольный раствор готовят, добавляя к раствору, полученному после растворения 0,5 г высокочистого циркония (или гафния), 2 мл стандартного раствора урана.

Навеску пробы 0,5 г растворяют, как описано в предыдущем методе, но не добавляют к контрольному раствору 2 мл воды. После окисления в течение не менее 2 ч раствор упаривают досуха на водяной бане при 60—65 °С и оставляют на ночь (см. примечание 2, стр. 163).

К остатку приливают 1 каплю фтористоводородной кислоты и 5 мл воды (покачивают чашку для растворения растворимых солей), одну каплю раствора м-крезолового пурпурного и по каплям раствор аммиака до тех пор, пока цвет раствора из красного не станет оранжевым. Добавляют одну каплю фтористоводородной кислоты и покачивают чашку для растворения осадка, который при этом может выпасть.

Переливают раствор в сухую полиэтиленовую колбу емкостью 60 мл, ополаскивают чашку минимальным объемом воды и промывают чашку двумя порциями нитрата алюминия по 5 мл. Промывные растворы присоединяют к раствору в колбе, добавляют 3,0 мл раствора ТБФ и встряхивают колбу 10 мин на механическом встряхивающем устройстве.

Переливают раствор в сухую делительную воронку емкостью 100 мл и после разделения фаз сливают и отбрасывают водный слой. Переливают органическую фазу в сухой мерный цилиндр емкостью 100 мл и переносят 2 мл в другую сухую делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 10 мл воды и встряхивают воронку 1 мин. После разделения фаз сливают слой в небольшую платиновую чашку, промывают горло воронки и повторяют рекстракцию еще 5 мл воды.

К раствору в чашке добавляют 1,5 мл концентрированной азотной кислоты и 1,5 мл хлорной кислоты пл. 1,54 г/см³, упаривают раствор досуха под лампой до прекращения выделения паров хлорной кислоты и охлаждают.

Приливают 2 мл 0,25 н. азотной кислоты, осторожно нагревают для растворения остатка, охлаждают раствор и наливают его в поля-

пографическую ячейку. Пропускают через раствор азот (или аргон) 2 мин и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полувольты урана равен $-0,58$ в.

Режим работы на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,35$
Скорость сканирования, сек	3
Чувствительность	$1/4$ или $1/2$

Измеряют высоту полувольты и рассчитывают содержание урана в пробе.

Воспроизводимость метода 0,00003% при содержании урана 0,0003%.

Примечание. Для устранения мешающего влияния меди на результат анализа воду, применяемую в этом методе, необходимо дистиллировать в стеклянной аппаратуре или после дистилляции в установке, имеющей детали из цветного металла, пропустить через деионизатор.

ВАНАДИЙ

Для анализа циркония, гафния и сплавов этих металлов, содержащих $1 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ % ванадия, применяют фотометрический метод, основанный на окислении ванадия хлоратом калия в концентрированной серной кислоте⁶. Уменьшая навески и размеры кюветы, можно определять большие концентрации ванадия.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор ванадия. Растворяют в воде 0,2296 г метаванадата аммония и разбавляют раствор водой до объема 1 л. Разбавляют 100 мл этого раствора до объема 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 10 мкг ванадия.

Построение калибровочного графика. В четыре конические колбы емкостью 100 мл наливают 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл стандартного раствора ванадия; вводят во все колбы, а также в колбу для холостого анализа по 30,0 мл концентрированной серной кислоты, упаривают до появления паров серной кислоты, продолжают упаривать еще 15 мин и охлаждают. Через сухие воронки добавляют по 0,5 г порошка хлората калия, не давая кристаллам осесть на стенках колб. Медленно нагревают до появления паров серной кислоты, продолжают упаривать еще 30 мин и охлаждают растворы до комнатной температуры.

Измеряют оптические плотности при длине волны 410 нм в кюветах с толщиной слоя 4 см.

Ход определения. Растворяют навеску пробы в смеси 10 мл воды, 2 г гидросульфата калия и 30,0 мл концентрированной серной кислоты, упаривают раствор до появления паров серной кислоты и затем еще 15 мин. Продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

ЦИНК

Для определения цинка в Zr10 и сплаве Zr30 можно использовать полярографический метод. Этот метод неприменим для анализа

сплава Zr20 в связи с тем, что присутствующий в нем никель мешает определению цинка¹⁸⁸.

Атомно-абсорбционный метод применяется для определения цинка в Zr10, Zr20 и Zr30.

Полярографический метод

Реактивы

Соляная кислота, 1 н. раствор. Разбавляют 83 мл концентрированной соляной кислоты до объема 1 л.

Стандартный раствор цинка. Растворяют 0,1 г высокочистого цинка в 10 мл соляной кислоты (1 : 1) и разбавляют до объема 1 л. Разбавляют 25 мл этого раствора до объема 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 5 мкг цинка.

Ход определения. При анализе каждой партии проб готовят холостой и контрольный растворы. Контрольный раствор получают добавлением 5 мкг цинка к раствору, полученному после растворения 0,1 г высокочистого циркония.

Навеску пробы 0,1 г растворяют в смеси 5 мл воды и 0,5 мл борфтористоводородной кислоты, нагревают до 70 °С для ускорения растворения пробы и охлаждают. Окисляют раствор несколькими каплями брома, осторожно нагревают до полного улетучивания брома и охлаждают. Добавляют 1 мл 1 н. соляной кислоты, переливают раствор в мерную колбу емкостью 10 мл и разбавляют водой до метки.

Переносят раствор в пустую полярографическую ячейку, пропускают азот (или аргон) до полного удаления следов брома, добавляют в ячейку ртуть и снимают полярограмму при 25 °С.

Потенциал полувольты цинка равен $-1,06$ в.

Условия работы на квадратно-волновом полярографе:

Начальный потенциал, в	$-0,8$
Скорость сканирования, сек	3 или 4
Чувствительность	$1/8$ или $1/16$

Измеряют высоту полувольты и определяют содержание цинка в пробе.

Воспроизводимость метода 0,0003% при содержании цинка в пробе 0,005%.

Атомно-абсорбционный метод

Аппаратура и реактивы

Для анализа используется атомно-абсорбционный спектрофотометр, пламя на основе смеси воздуха и светильного газа, лампа с полым цинковым катодом (излучение лампы модулируется) и монохроматор с фотоумножителем.

Оптимальными являются следующие условия работы:

Ток лампы, мА	10
Состояние пламени	прозрачное, голубое окислительное
Длина волны, Å	2138
Ширина щели, мм	0,1 (3 мм на приборе Перкина—Элмера, модель 303)

Стандартный раствор цинка. Растворяют 0,1 г высокочистого цинка в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), охлаждают и разбавляют до 1 л. Разбавляют 5 мл этого раствора до 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 1 мкг цинка.

Ход определения. Для анализа каждой партии проб готовят холостой раствор.

Навеску пробы 0,5 г растворяют в смеси 5 мл серной (1 : 9) и 2 мл борофтористоводородной кислот. Если необходимо, для получения прозрачного раствора добавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты, затем охлаждают раствор, переливают его в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки.

Включают прибор, дают лампе прогреться в течение 20 мин, затем впрыскивают в пламя воду и по очереди все три раствора (холостой, анализируемый и стандартный).

Проводят измерения при 2138 Å и берут средние из пяти измерений. Из отсчета для анализируемого раствора вычитают отсчет для холостого раствора и рассчитывают содержание цинка в пробе, сравнивая полученные значения с отсчетом для стандартного раствора цинка.

Воспроизводимость метода 0,001% при содержании цинка в пробе 0,01%.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЦИРКОНИЯ, ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ И ГАФНИЯ

Спектральные методы дают возможность идентифицировать циркониевые и гафниевые сплавы, определять элементы, для которых не существует других методов анализа, например содержание циркония в гафнии.

Для идентификации циркониевых сплавов применяется простой метод (см. стр. 168), подобный методу идентификации титановых сплавов (см. стр. 112), но более быстрая идентификация циркониевых сплавов может быть осуществлена с помощью спектроскопа (см. стр. 168 и 114).

Количественное определение многочисленных примесей в цирконии возможно спектрографическим методом (см. стр. 169). На стр. 182 описан тот же метод применительно к гафнию; предполагается прямой анализ твердой пробы (в куске) и эталона подобного состава с известным содержанием примесей. Эти методы проще, требуют меньше времени и более чувствительны, чем спектрографический метод определения примесей в цирконии и гафнии со съемкой спектров предварительно окисленных проб (см. стр. 172, 177, 179, 183). Последний используется в тех случаях, когда невозможно получить твердую пробу в компактном виде. В этом методе анализируют эталоны в окисленном состоянии, полученные либо окислением эталонных проб, либо смешением известных навесок окислов металлов. Приготовление эталонов смешением окислов металлов встречает определенные осложнения, в частности при смешении. Необходимо также оценить содержание определяемой примеси в окисной среде, что связано с серьезными трудностями. Следовательно, использование стандарт-

ных проб после окисления предпочтительнее, чем приготовление искусственных смесей. Однако это не всегда возможно, например при определении следов гафния в цирконии.

Метод с применением испаряющегося носителя (см. стр. 175) также предполагает использование окисленных проб и основан на большой летучести окислов некоторых примесей по сравнению с летучестью окиси циркония. В присутствии летучего носителя — окиси галлия — происходит преимущественное испарение этих примесей. Этот метод применяется для определения кадмия и свинца в цирконии, когда нельзя получить твердую пробу, необходимую в других методах анализа.

Метод, описанный на стр. 177, применяют для определения редкоземельных элементов в цирконии и его сплавах. Метод определения кальция в цирконии, приведенный на стр. 179, является дополнительным к методам, изложенным на стр. 128 и 130.

Большинство описанных спектральных методов используется для анализа как циркония, так и гафния.

Чтобы получить большую точность определения циркония, чем это возможно при анализе окислов, используют метод анализа растворов, описанный на стр. 184. Этот метод применяют для стандартизации некоторых твердых проб, которые затем используют в более простом спектрографическом методе (см. стр. 186).

Более детально аппаратура, в частности источник возбуждения, разработанный Британской Исследовательской Ассоциацией Цветных Металлов (B.N.F.)¹⁹², и осциллографический микрофотометр¹⁵¹, описаны в литературе.

В тех методах, где используются фотопластинки, необходимо применять пластинки «Илфорд № 40», «Кодак В10», или другие аналогичного качества. Время проявления пластинки проявителем «Универсол» составляет 2 мин при $20 \pm 0,5$ °С. Экспонированную пластинку ополаскивают водой, фиксируют, тщательно промывают и сушат в атмосфере, не содержащей пыли.

В случае использования других фотопластинок или условий проявления необходимо правильно выбрать соответствующую логарифмическую функцию (см. стр. 171).

Для определения многих компонентов циркониевых сплавов можно применять рентгено-флуоресцентные методы¹⁵². Простейший из них заключается в облучении соответствующим образом подготовленной твердой пробы и измерении флуоресцентного излучения при характеристических длинах волн определяемого элемента. В этой главе кратко описан один из таких методов, предназначенный для определения компонентов сплава Zr20.

Хотя авторы не имеют достаточного опыта работы в области рентгено-флуоресцентных методов анализа других циркониевых сплавов, нет сомнения, что эти материалы можно анализировать аналогичными методами. Например, K_{α} -излучение может быть использовано для определения большинства компонентов сплавов, за исключением молибдена в сплаве Zr30, в котором определению мешает K_{β} -излуче-

ние циркония. Преодолеть эту трудность можно, применяя K_{β} -излучение молибдена, но в связи с незначительной интенсивностью и большим поглощением излучения цирконием необходимо увеличить продолжительность съемки. Влияние других присутствующих элементов минимально, если состав эталонов аналогичен составу анализируемых проб.

Когда невозможно получить твердый образец нужного размера, можно использовать растворы и пробы, сбрикетированные, окисленные или в виде стружки. Однако необходимо соблюдать большую осторожность и стремиться к полной стандартизации физических свойств сбрикетированной пробы или химического состава раствора. Чтобы исключить некоторые нежелательные эффекты, вызванные колебаниями формы пробы, можно измерять интенсивность флуоресценции матричного элемента и использовать ее в качестве внутреннего эталона.

Идентификация циркониевых сплавов с помощью спектрокопа

Метод аналогичен методу идентификации титановых сплавов; (см. стр. 114), присутствие различных компонентов устанавливают по табл. 4.

Таблица 4. Идентификация циркониевых сплавов по Zr10

Продукты	Присутствует		Отсутствует	
	элемент	линия, Å	элемент	линия, Å
Zr10 (спектрально-чистый цирконий)			Cr Cu Nb	5208,4 5153,2 5344,2
Zr20	Cr	5208,4		
	Sn	5631,7		
Zr30	Mo	5506,5		
	Cu	5153,2		
Цирконийниобиевый сплав	Nb	5344,2		

Идентификация циркониевых сплавов спектрографическим методом

Метод аналогичен методу идентификации титановых сплавов (см. стр. 112).

Снимают спектры без предварительного обжига в следующем режиме:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мГн	0,06
Полярность пробы	Отрицательная
Ширина щели, мм	0,015
Расстояние от источника до щели, см	15
Зазор, мм	2
Продолжительность выдержки, сек	5

Идентификацию различных элементов проводят по линиям (в Å), указанным ниже:

Cr	2677,2	Ni	2316,0
Cu	2247,0	Nb	3094,2
Hf	2641,4	Sn	3262,3
Mo	3170,3		

Определение примесей в цирконии спектрографическим методом

Метод основан на прямом возбуждении металла и сравнении полученного спектра со спектрами эталонов известного состава, снятыми в аналогичных условиях.

Метод дает возможность определить алюминий, ванадий, вольфрам, гафний, железо, кадмий, кобальт, кремний, магний, марганец, медь, молибден, никель, ниобий, олово, свинец, титан и хром.

Аппаратура и материалы

Спектрограф.

Источник возбуждения, разработанный Британской Исследовательской Ассоциацией Цветных Металлов (B. N. F.).

Микрофотометры, лучевой и нерегистрирующий.

Компаратор спектра.

Электроды — стержни из графита высокой чистоты диаметром 6,35 мм, например выпускаемые фирмой «Ringdorf RWO».

Эталон

В качестве эталонов служат твердые пробы известного состава, подобные по составу анализируемым пробам. Толщина проб и эталонов не должна превышать 2,5 мм, а поверхность — 4,84 см².

Ход определения. Подготовка проб и противозлектродов (см. примечание 1). Поверхность образца должна быть свежеполированной или зачищенной, электроды заново приготовленными и заточенными на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают спектры проб в следующих условиях:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мГн	0,06
Ширина щели, мм	0,017
Зазор, мм	4
Продолжительность предварительного обжига, сек	10

Дополнительные параметры выбираются в соответствии с данными, приведенными ниже:

Условия возбуждения	1	2	3
Полярность пробы	Положительная	Отрицательная	Положительная
Длины волн спектральных линий, Å	2200—2850	2450—3500	2450—3500

Фильтр	—	—	Четырехступенчатый, плотность по ступням 0; 0,2; 0,4 и 0,6
Расстояние от источника до щели, см	25	30	38
Продолжительность выдержки, сек	120	120	80

Оценка спектров. Сравнивают линии (см. табл. 5) в спектрах пробы и эталона и оценивают концентрацию определяемого элемента.

Таблица 5. Определение примесей в цирконии спектрографическим методом

Элементы	Условия возбуждения (см. стр. 169)	Аналитические линии, Å	Контрольные линии, Å	Линии мешающих элементов, Å	Чувствительность определения, 1·10 ⁴ %
Al	3	3092,7	3092,2	3092,1 (Mo)	10
V	3	3093,1	3093,3	3092,7 (Al)	10
W	1	2397,1	2397,2		50
Hf	2	2641,4	2641,8		30
Fe	3	2585,9	2586,9		100
Cd	1	2288,0	2288,6		0,1
Co	1	2411,6	2411,9		5
Si	3	2516,1	2517,5		10
Mg	3	2795,5	2795,1		<5
Mn	3	2794,8	2796,4		5
			2795,1		<10
			2796,4	3247,5 (Nb)	10
Cu	3	3247,5	3244,0		20
Mo	3	3170,3	3168,8		20
Ni	3	3050,8	3052,8		10
Nb	3	3094,2	3093,3		20
Sn	3	3034,1	3033,2		20
Pb	3	2833,1	2829,8		20
Cr	3	2677,2	2687,8		10

Визуальное сравнение с использованием компаратора спектра проводят в тех случаях, когда содержание элемента гораздо ниже установленного стандартом. Если же содержание элемента приближается к пределу, установленному стандартом, для измерения пользуются микрофотометром. Для определения элементов, линии которых накладываются на достаточно плотные фоновые линии, вводят поправки на фон (например, при определении гафния) и применяют однолучевой микрофотометр, а для определения элементов, для которых не требуется введение поправки на фон, например, алюминия, железа, кремния и титана, используют нерегистрирующий микрофотометр.

При отсутствии однолучевого микрофотометра удовлетворительные результаты могут быть получены на нерегистрирующем микрофотометре совмещением спектров, т. е. взаимным наложением кривых пропускания элемента и эталона.

Применение нерегистрирующего микрофотометра. Микрофотометр устанавливают так, чтобы спектр фокусировался на щель. Полное преломление получается в том случае, когда пучок света падает на прозрачную пластинку. Измеряют пик пропускания отдельных линий и пересчитывают показания в соответствующую логарифмическую функцию. При этом для длин волн более 2700 Å используют формулу Зайделя для плотности почернения:

$$S = \lg \left(\frac{d_0}{d} - 1 \right)$$

а для длин волн менее 2700 Å применяют \hat{P} -функции:

$$\hat{P} = \frac{1}{2} \left[\lg \left(\frac{d_0}{d} - 1 \right) + \lg \frac{d_0}{d} \right]$$

где d_0 — полное преломление (чистое стекло), а d — максимальное преломление для данной линии (см. примечание 2).

Строят калибровочные графики в координатах разность преобразованных плотностей линий элементов и линии внутреннего эталона в спектре эталона — логарифм концентрации (см. примечание 3).

Для определения содержания того или иного элемента в пробе вычисляют разности преобразованных плотностей и, нанося их на калибровочный график, находят концентрацию.

Использование однолучевого микрофотометра. Настраивают микрофотометр так, чтобы спектр фокусировался на щель, а пропускание измеряемых линий превышало 60%.

Измеряют разность между высотой пика (на микрофотометре) элемента и уровнем фона, а также пика внутреннего эталона и фона. Строят калибровочный график в координатах отношение максимальных величин пропусканий — концентрация элемента.

Таблица 6. Типичные стандартные отклонения

Элементы	Содержание, %·10 ⁴	Стандартное отклонение, %·1·10 ⁴	Число опытов	Элементы	Содержание, %·10 ⁴	Стандартное отклонение, %·1·10 ⁴	Число опытов
Al	60	4,3	35	Si	60	4,2	20
	110	5,0	35		125	5,5	20
Fe	700	34	15	Ti	50	2,1	35
	1500	73	15		100	3,9	35

Примечания. 1. Чтобы избежать загрязнения пробы посторонними компонентами сплава, полировку или зачистку проводят наждачной бумагой, предназначенной только для анализа данного сплава. Эти же меры применяют при подготовке противозлектродов. При определении железа образец 30 мин выдерживают в горячей соляной кислоте (1:1).

2. Можно использовать таблицы зависимостей плотностей Зайделя и функций \hat{P} от преломления гальванометра.

3. Применение бумаги с полулогарифмической сеткой дает возможность избежать необходимости рассчитывать логарифмы концентрации.

Заканчивают определение, измеряя отношение высот пиков и нанося полученные величины на калибровочный график, по которому затем находят содержание примеси.

В любом из этих методов калибровочные графики построены для всех пластинок (используется одна партия пластинок и стандартные условия проявления). Необходимо проверять калибровочный график, экспонируя на каждую пластинку хотя бы один эталон и нанося показания на контрольный калибровочный график.

При проведении микрофотометрических измерений в области концентраций, близких к пределам, установленным стандартом, получен коэффициент вариации, равный 5%. Типичные стандартные отклонения, рассчитанные на основании анализов, проводившихся в течение нескольких месяцев, приведены в табл. 6.

Определение примесей в цирконии с предварительным окислением пробы

Этот метод предполагает возбуждение окисленной пробы и сравнение образующегося спектра со спектрами, полученными возбуждением эталона — двуокиси циркония или высокочистой двуокиси циркония, к которой добавлены известные количества определяемых элементов.

Метод дает возможность определить алюминий, ванадий, гафний, кобальт, кремний, магний, марганец, никель, олово, титан и хром.

Аппаратура и материалы

Аппаратура описана на стр. 169.
Бакелитовая смола Дамарда.

Эталоны

По возможности используют пробы известного состава. Можно также готовить эталонные смеси.

Эталон гафния. Раствор А. Растворяют 2,59 г высокочистого гафния (например, кусочек кристаллического слитка), содержащего 3,5% циркония, в смеси 30 мл серной кислоты (1 : 3) и 1 мл бромфтористоводородной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор Б. Разбавляют 5 мл раствора А водой до 250 мл.

Раствор В. Разбавляют 10 мл раствора А водой до 250 мл.

Раствор Г. Разбавляют 20 мл раствора А водой до 250 мл.

В шесть колб с притертой стеклянной пробкой (помещают их 1—6) помещают по 1,35 г окиси циркония, прокаленной при 900 °С, содержащей менее 0,005% гафния (спектрально-чистая окись циркония может содержать до 1,5% гафния), добавляют из микробюретки растворы гафния в количествах, указанных ниже (необходимо убедиться, что раствор попадает точно на порошок двуокиси циркония):

Эталон	1	2	3	4	5	6
Растворы гафния	—	Б	Б	В	В	Г
Объем раствора гафния, мл	—	0,10	0,20	0,15	0,20	0,15

Колбы прикрывают и оставляют на ночь на бане с температурой 130 °С, затем охлаждают. Содержимое каждой колбы измельчают в агатовой ступке

или в ступке из карбида вольфрама и помещают в отдельные лодочки из огнеупорного материала. Прокаливают 45 мин при 900 °С, охлаждают, переносят в исходные колбы и тщательно перемешивают.

Эталон кремния. Смесь окислов А. К 0,296 г спектрально-чистой двуокиси циркония, прокаленной при 900 °С (см. примечание 1), добавляют 20 мг прокаленной двуокиси кремния, тщательно растирают в ступке из карбида вольфрама и перемешивают. Смесь хранят в полиэтиленовом сосуде.

К 0,910 г смеси А добавляют 0,39 г двуокиси циркония ZrO_2 и обозначают вновь полученную смесь через В.

Эталон 7. Смешивают 0,10 г смеси В и 0,40 г ZrO_2 .

Эталон 8. Смешивают 0,10 г эталона 7 и 0,10 г ZrO_2 .

Эталон 9. Смешивают 0,10 г эталона 8 и 0,10 г ZrO_2 .

Эталон 10. Смешивают 0,10 г эталона 9 и 0,10 г ZrO_2 .

Другие эталоны. Раствор А. Помещают в стакан 100 мг алюминия и 20 мг магния, растворяют в 20 мл азотной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до 50 мл.

Раствор Б. Разбавляют 25 мл раствора А водой до 50 мл.

Раствор В. Разбавляют 25 мл раствора Б водой до 50 мл.

Раствор Г. Разбавляют 25 мл раствора В водой до 50 мл.

Раствор Д. В стакан помещают 385 мг окиси хрома CrO_3 , 92 мг сульфата кобальта $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 69 мг окиси марганца Mn_2O_4 , 70 мг металлического никеля, 89,5 мг пятиокиси ванадия V_2O_5 , растворяют в 40 мл серной кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до 50 мл.

Раствор Е. В небольшую платиновую чашку помещают 50 мг титана и добавляют 2—3 мл фтористоводородной кислоты и 20 мл серной кислоты (1 : 1). После того как металл растворится, упаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают.

В стакан емкостью 400 мл помещают 200 мг олова, растворяют в 5 мл соляной кислоты (1 : 1), добавляют 20 мл серной кислоты (1 : 1), упаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают.

Объединяют полученные растворы и разбавляют серной кислотой (1 : 4) до 50 мл.

Раствор Ж. К 25 мл раствора Д добавляют 25 мл раствора Е.

Раствор З. Разбавляют 25 мл раствора Ж водой до 50 мл.

Раствор И. Разбавляют 25 мл раствора З водой до 50 мл.

В пять кварцевых тиглей (холостая проба и пробы 11—14) помещают по 1,35 г спектрально-чистой двуокиси циркония, прокаленной при 900 °С (см. примечание 1), добавляют из микробюретки объемы растворов, указанные ниже (необходимо, чтобы раствор попадал точно на порошок окиси):

Эталон	Холостая проба	11	12	13	14
Растворы	—	Г И	В З	Б Ж	А Ж
Объемы растворов, мл	—	0,1 0,1	0,1 0,1	0,1 0,1	0,1 0,2

Накрывают тигли кварцевыми крышками и оставляют на ночь на бане с температурой 130 °С, затем охлаждают. Высушенные в кварцевых тиглях остатки растирают в ступке из карбида вольфрама, переносят в небольшие полиэтиленовые колбы, тщательно перемешивают, переносят в платиновые лодочки для сжигания, помещают лодочки в кварцевую трубку печи, прокалывают остатки 45 мин при 900 °С и охлаждают. Переносят остатки в исходные полиэтиленовые колбы и тщательно перемешивают.

Ход определения. Отбор и окисление пробы.

Высыпают все содержимое сосуда с пробой (около 20 г в форме тонкой стружки) на большое часовое стекло и отбирают 12—20 отдельных стружек. От каждой стружки отрезают около 5 мг, переносят пробу в полиэтиленовый стакан, наливают фтористоводородную кислоту (1 : 49), взбалтывают 30 сек, сливают кислоту, промывают

пробу водой для удаления кислоты, промывают ацетоном, сушат и помещают остаток в платиновую лодочку (см. примечание 2).

Помещают лодочку в центр кварцевой трубки длиной 10 см и диаметром 19 мм (если необходимо определять кремний, внутри кварцевой трубки помещают экран из никелевой фольги), продвигают трубку с лодочкой в горячую зону муфельной электрической печи и прокалывают 4—6 ч при 1050 ± 10 °С в зависимости от физической природы стружки (см. примечание 3).

Извлекают лодочку из муфельной печи, охлаждают в эксикаторе, переносят содержимое в ступку из карбида вольфрама, растирают и тщательно перемешивают. Переносят пробу в небольшую полиэтиленовую колбу, закрывают и помечают колбу.

Подготовка пробы и электродов. Приготавливают графитовые стержни диаметром 6,35 мм и длиной 19 мм с узкими углублениями на одном конце. Наносят на конец стержня каплю смолы Дамарда и переносят 5 мг пробы на смолу. Платиновой проволокой тщательно перемешивают окись и смолу до получения однородной мягкой пасты. Так же приготавливают еще два электрода. Нагревают электроды для схватывания смолы 1 ч в муфельной печи при 130 °С.

Электроды, приготовленные для разных проб, лучше держать в специальных блоках, в которых высверлены отверстия (чуть больше, чем диаметр графитового стержня), и проводить процесс схватывания смолы одновременно на всех электродах.

Приготавливают электроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Трехжды снимают спектры без предварительного обжига при следующих условиях:

Емкость, мкф	250	
Полярность пробы		Отрицательная
Ширина щели, мм	0,015	
Расстояние от источника до щели, см	38	
Зазор, мм	4	
Продолжительность выдержки, сек	60	

Дополнительные параметры выбирают в соответствии с приведенными ниже данными:

Условия возбуждения	1	2
Сопротивление, ом	2	10
Индуктивность, мег	0,13	0,06
Длина волны, Å	2300—3100	2700—4500
Фильтр	0,33	Трехступенчатый, плотность по ступеням 0; 0,2 и 0,4

Оценка спектра. Сравнивают линии (табл. 7) в спектре анализируемой пробы и в спектре эталона и оценивают концентрацию каждого определяемого элемента (см. стр. 170 табл. 5).

При визуальном сравнении воспроизводимость составляет приблизительно 30% для единичного измерения. Следовательно, среднее значение при трехкратном определении должно быть в пределах $\pm 20\%$ от истинного значения. При фотометрических измерениях

Таблица 7. Определение примесей в цирконии с предварительным окислением пробы

Элементы	Условия возбуждения (см. стр. 169)	Аналитические линии, Å	Контрольные линии, Å	Чувствительность, 1·10 ⁻⁴ %
Al	2	3944,0	3942,9	10
	2	3092,7		
Cr	2	2849,8	2675,0	50
	1	2677,2		
Co	2	3453,5	3452,0	15
	1	2424,9		
Ni	1	2641,4	2641,8	30
	1	2513,0		
	1	2512,7		
Mg	2	2795,5	2796,4	2
	2	2802,7		
Mn	2	2794,8	2796,4	10
Ni	2	3002,5	3001,5	30
Si	1	2516,1	2517,5	10
Sn	2	2861,6	2863,0	70
	2	2863,3		
Ti	2	3349,0	3350,0	10
	2	3078,6		
V	2	3118,4	3119,0	25
	2	3093,1		

воспроизводимость составляет 15% для единичного определения и 10% при условии дублирования измерения.

Примечания. 1. Для эталона с спектрально-чистой двуокисью циркония рекомендуемую навеску следует увеличить, учитывая содержание окиси гафния в продукте.

2. Аппаратура и все детали должны использоваться только для одного вида продукта.

3. Эту операцию проводят в темных очках, так как при вводе пробы в зону печи неожиданно может произойти бурное окисление.

Определение бора, кадмия и свинца в цирконии с применением испаряющегося носителя

Этот метод предназначен для определения $1-5 \cdot 10^{-6}\%$ бора, а также кадмия и свинца, если содержание этих элементов в пробах ниже предельных, установленных стандартами, и равно соответственно $5 \cdot 10^{-6}$ и $1,3 \cdot 10^{-3}$. Метод предполагает анализ окисленной пробы в электрической дуге с применением окиси галлия в качестве носителя. Спектр сравнивают с полученными подобным же образом спектрами окисленных образцов известного состава¹⁵³.

Для точного определения кадмия и свинца, если содержание этих элементов близко к предельным, установленным стандартом, применяются химические методы (см. стр. 125 и 137).

Аппаратура и материалы

Спектрограф.

Источник, дуга постоянного тока.

Микрофотометр нерегистрирующий.

Компаратор спектра.

Электрод для пробы и противоэлектрод, стержни из графита высокой чистоты диаметром 6,35 мм, например выпускаемые фирмой «Ringsdorf RWO».

Поддерживающий электрод, графитовые стержни диаметром 9,5 мм, например выпускаемые фирмой «Johnson, Matthey JM3B».

Носитель, спектрально-чистая окись галлия.

Эталоны

Эталоны подобны по составу анализируемой пробе (состав определен химическими методами).

Ход определения. Отбор и окисление пробы.

Окисляют навеску пробы (примерно 0,5 г), как описано на стр. 173. Растирают 0,2 г окисленной пробы и 0,01 г спектрально-чистой окиси галлия в ступке из карбида вольфрама.

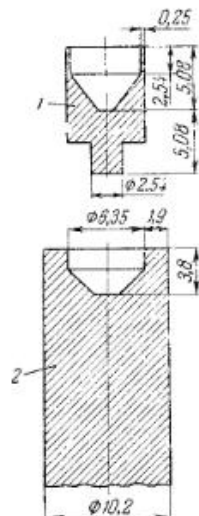


Рис. 10. Электроды, используемые в методе с применением испаряющегося носителя:

1 — электрод для пробы; 2 — поддерживающий электрод.

Подготовка электродов. Помещают навеску смеси окисленной пробы и носителя (0,1 г) в тонкостенный электрод с углублением (рис. 10) и осторожно утрамбовывают порошок, добиваясь равномерно плотной упаковки. Посередине смеси делают глубокое коническое углубление. Помещают электрод в специально подготовленный наконечник поддерживающего электрода и закрепляют последний в нижнем держателе охлаждаемой электродной сборки.

Приготавливают противоэлектроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают спектры проб без предварительного обжига при следующих условиях:

Сила тока, а	13
Полярность пробы	Положительная
Длины волн спектральных линий, Å	2130—2700
Ширина щели, мм	0,017
Расстояние от источника до щели, см	30
Зазор, мм	4
Экспозиция, сек	25

Оценка спектра. Для определения бора устанавливают нерегистрирующий микрофотометр (см. стр. 171), определяют разность величин пропускания линии бора 2497,7 Å и наименьшей фоновой линии на длинноволновом конце спектра для ряда эталонов (см. примечание).

Строят калибровочный график в координатах разность величин пропускания — концентрация, %.

Измеряют разность величин пропускания и по калибровочному графику определяют содержание бора. Экспонируя эталон на каждую пластинку и, нанося полученные значения на контрольный калибровочный график, вносят поправки в калибровочный график анализа.

Для определения кадмия и свинца проводят визуальное сравнение плотностей линий кадмия 2288 Å и свинца 2614,2 Å в спектрах анализируемой пробы и эталона (соблюдая предосторожности, указанные на стр. 171).

Воспроизводимость метода при определении бора 0,000005% при содержании этого элемента 0,00005%.

Чувствительности определения кадмия и свинца, равные 0,00001% и 0,0001%, могут быть достигнуты с воспроизводимостью 0,000005 и 0,00005% от присутствующих количеств этих элементов.

Примечание. Величина пропускания линии бора должна превышать 60%.

Определение редкоземельных элементов в цирконии с предварительным окислением пробы

Перед определением редкоземельных элементов спектрографическим методом их необходимо отделить. Для этого пробу растворяют во фтористоводородной кислоте, добавляют иттрий в качестве носителя и осаждают его вместе с фторидами редкоземельных элементов. Затем редкоземельные элементы и иттрий отделяют от других примесей и циркония, а выделенный продукт прокалывают. Спектрографическим методом определяют отношение концентраций каждого редкоземельного элемента и иттрия. В качестве эталонного элемента вместе с иттрием добавляется $4 \cdot 10^{-5}$ % иттербия.

Метод предназначен главным образом для определения редкоземельных элементов при суммарном содержании их менее 0,0015% и применим для анализа циркония и его сплавов^{154,155}.

Аппаратура и материалы описаны на стр. 172.

Реактивы

Раствор иттрия. Растворяют 2 г спектрально-чистой окиси иттрия в 50 мл соляной кислоты (1 : 9), затем разбавляют раствором до 1 л.

Стандартные растворы редкоземельных элементов. Растворяют навески высокочистых окислов редкоземельных элементов (за исключением CeO_2) в 5 мл концентрированной соляной кислоты и каждый раствор разбавляют водой до 250 мл.

Величины навесок каждого окисла (в мг) приведены ниже:

La_2O_3	11,7	Tb_2O_3	11,5
Pr_6O_{11}	12,1	Dy_2O_3	11,5
Nd_2O_3	11,6	Ho_2O_3	11,4
Sm_2O_3	11,6	Er_2O_3	11,4
Eu_2O_3	11,6	Tm_2O_3	11,4
Gd_2O_3	11,5	Yb_2O_3	11,4
		Lu_2O_3	11,4

Сплавляют 12,3 г CeO_2 с 2 г гидросульфата калия в небольшой платиновой чашке, обрабатывают холодный плав 25 мл соляной кислоты (1 : 9) и разбавляют раствор до 1 л.

Разбавляют 25 мл каждого раствора водой до 250 мл. В 1 мл полученного раствора каждого элемента содержится $2 \cdot 10^{-5}\%$ его (в расчете на навеску пробы 20 г).

Эталоны

В стаканы наливают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 7,0 и 10,0 мл стандартного раствора каждого редкоземельного элемента и добавляют по 10 мл раствора иттрия. Нагревают до кипения, добавляют по 5 мл раствора аммиака, дают постоять 15 мин при 90°C и охлаждают. Фильтруют растворы через фильтр из бумаги ватман № 541 диаметром 9 см и промывают осадки раствором аммиака (1 : 49). Переносят фильтры с осадком в кварцевые тигли, высушивают, обугливают, прокаливают 15 мин при 800°C и охлаждают. Растирают остатки в агатовой ступке и далее продолжают, как описано ниже (см. стр. 179).

Ход определения. Выделение редкоземельных элементов.

Навеску пробы 20 г помещают в полиэтиленовый стакан емкостью 500 мл, добавляют 350 мл воды и 55 мл фтористоводородной кислоты, приливая ее порциями по 5 мл. После растворения пробы вводят 2,5 мл концентрированной азотной кислоты, помещают стакан в кипящую воду на время, пока раствор не станет прозрачным и охлаждают. Добавляют 10 мл раствора иттрия, 2 мл эталонного раствора иттербия, 50 мл 40%-ного раствора фторида аммония, небольшое количество бумажной массы, перемешивают и дают постоять 1 ч. Фильтруют раствор через бумажную массу (используют полиэтиленовую посуду!) и промывают осадок четыре раза фтористоводородной кислотой (1 : 99).

Переносят фильтр с осадком в небольшую платиновую чашку, высушивают, обугливают и прокаливают 15 мин при 800°C и охлаждают. Приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают досуха, охлаждают, добавляют 25 мл фтористоводородной кислоты, выдерживают 15 мин при 90°C (пока осадок не станет белым) и охлаждают. Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 540 и промывают остаток фтористоводородной кислотой (1 : 99). Переносят фильтр с осадком в небольшую платиновую чашку, прокаливают, как описано выше, и охлаждают.

К остатку добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, упаривают досуха и охлаждают. Растворяют остаток в 4 мл концентрированной соляной кислоты, разбавляют водой до 25 мл, переносят в стакан емкостью 150 мл и разбавляют водой до 100 мл. Нагревают раствор до кипения, вводят горячий раствор щавелевой кислоты (2 г щавелевой кислоты, растворенные в 25 мл воды), дают отстояться не

менее 3 ч, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 540 (диаметром 9 см) и промывают осадок 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Переносят фильтр с осадком в кварцевый тигель, сушат, обугливают, прокаливают при 800°C , охлаждают и измельчают остаток в агатовой ступке.

Подготовка проб и электродов. Прокаленные осадки, полученные после переработки стандартных растворов и анализируемого раствора, смешивают (для определения берут по 5 г осадка) со смолой на конце графитового стержня, выдерживают смолу с осадком 1 ч при 130°C для схватывания ее (см. стр. 174) и охлаждают.

Приготавливают новые противэлектроды, затачивая их на конус с углом 90° .

Съемка спектров. Трижды снимают спектры стандартных и анализируемых порошков без предварительного обжига при следующем режиме:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мкн	0,06
Полярность пробы	Отрицательная
Длины волн спектральных линий, Å	2750—4700
Ширина щели, мм	0,015
Расстояние от источника до щели, см	32
Зазор, мм	4
Продолжительность выдержки, сек	60

Оценка спектров. Сравнивают плотности линий (табл. 8) в спектрах анализируемого порошка и эталонов и оценивают концентрации каждого определяемого элемента (см. стр. 170). Чтобы уменьшить влияние возможных примесей, сравнивают почернения трех линий для каждого элемента и берут среднее значение. Если возможно, устанавливают равенство или близость почернений линий редкоземельных элементов и соседних линий иттрия в спектрах пробы и эталона. Для этой цели в таблице приведены линии иттрия и интервалы концентраций, в которых они просматриваются. Суммируют средние результаты, полученные при определении каждого из редкоземельных элементов и, учитывая количество введенного иттербия, оценивают содержание редкоземельных элементов.

Воспроизводимость метода $0,00005\%$ при содержании редкоземельных элементов $0,0005\%$.

Желательно провести предварительное изучение спектра анализируемого порошка, сравнив его со спектром специально приготовленной пробы, содержащей искомого количества редкоземельных элементов. Только те элементы, которые удается обнаружить в этом спектре, определяются затем сравнением со спектрами эталонов.

Определение кальция в цирконии с предварительным окислением проб

Для анализа применяется 3,4-метровый спектрограф Эберта. Далее определение аналогично определению примесей в цирконии (см. стр. 172). Метод применяют для определения $0,003\%$ кальция

Таблица 8. Определение редкоземельных элементов в цирконии

Элементы	Линии* определяемого элемента, Å	Линии мешающих элементов, Å	Чувствительность**, 1·10 ⁴ %	Линии иттрия, Å	Линии мешающих элементов, Å	Концентрация, 1·10 ⁴ %			
Th	(1)2869,2	Ni 3134,1	0,10	2860,7		0,5			
	(2)3133,9		0,10	3133,3		1,2			
	(3)3258,0		0,10	3257,5		1,4			
Yb	(1)3289,4		0,01	3278,4		0,3			
	(2)2891,4		0,02	2871,3		0,5			
	(3)3464,4		0,02	3441,0		0,5			
Lu	(1)3376,5		0,1	3386,0	Fe } 3441,0 Zr } Cr } 3385,3 3386,5	0,3			
	(2)2911,4		0,1	2882,5		0,3			
	(3)2900,3		0,2	2882,5		0,8			
Er	(1)2910,4	Zr 2910,2	0,10	2882,5	Mo 2903,1	0,2			
	(2)2904,5		0,10	2902,7		0,2			
	(3)3264,8		0,10	3257,5		0,2			
Eu	(1)2906,7		0,10	2902,7		0,1			
	(2)3972,0		Zr 3972,3	0,10		2882,5	0,5		
	(3)3907,1			0,10		3973,5	0,3		
Sm	(1)4280,8	Ca 4283,0	0,50	4277,5	Zr 4277,4	0,8			
	(2)3321,2		0,50	3320,5		1,4			
	(3)3670,8		0,50	3671,3		1,0			
Tb	(1)3324,4	Fe 4325,8	0,10	3316,5	Zr 3977,5	0,5			
	(2)4326,5		0,10	4320,0		0,2			
	(3)3796,8		0,40	3978,0		1,0			
Cd	(1)3422,5		0,05	3421,0		0,1			
	(2)3350,5		0,05						
	(3)3646,2		0,10	3650,0		0,5			
Dy	(1)3645,4		0,10	3650,0	Cr { 3385,3 3386,5	0,1			
	(2)3385,0		0,20	3386,0		0,5			
	(3)3393,6		0,20	3393,0		1,0			
Ho	(1)3399,0	Zr } 3399,3 Fe }	0,10	3406,0		0,4			
	(2)3416,5		0,10	3406,0		0,6			
	(3)3453,1		0,10	3452,5		0,5			
Nd	(1)4012,3	Ni 3452,9 Ce } 4012,3 Zr }	0,40	3997,8	Zr 3977,5	1,0			
	(2)3963,1		Ti 3962,9	0,80		3978,0	1,0		
	(3)3990,1		Ti 3990,2	0,80		3996,5	1,0		
Pr	(1)4008,7	Er 4008,2	0,50	4011,0		1,0			
	(2)3965,3			0,30		3978,0	Zr 3977,5	1,0	
	(3)4468,7								Zr 4468,8
(1)4333,7	Zr 4333,3	0,2			4325,0				1,0
La	(2)3995,8		0,2	3997,8	Fe 4325,8	1,2			
	(3)4031,7		0,2	3997,8		1,5			
	(1)4012,3		Nd } 4012,3 Zr }	0,5		4011,8	0,5		

* Цифры в скобках указывают предпочтительный порядок сравнения линий.

в цирконии, но чувствительность его дает возможность определять до 1·10⁻⁴% кальция.

Аппаратура и материалы описаны на стр. 172.

Эталоны

Когда возможно, в качестве эталонов используют пробы известного состава. Кроме того, эталонные смеси можно готовить следующим образом. Растворяют 31,22 мг карбоната кальция, высушенного при 105°C, в 10 мл азотной кислоты (1 : 1) и разбавляют раствор в мерной колбе емкостью 1 л водой до метки.

В четыре колбы со стеклянными притертыми пробками (помеченные цифрами 1—4) помещают по 1,35 г окиси циркония спектральной чистоты, добавляют из микроюретки объемы раствора карбоната кальция, указанные ниже (необходимо убедиться, что раствор попадает точно на окись):

Эталон	1	2	3	4
Объем раствора карбоната кальция, мл	—	2	4	8

После добавления растворов прикрытые колбы помещают на баню с температурой 130°C и оставляют на ночь, затем охлаждают. Содержимое каждой колбы измельчают в агатовой ступке или в ступке из карбида вольфрама и помещают в отдельные фарфоровые лодочки. Прокаливают 45 мин при 900°C, охлаждают, переносят в колбы и тщательно перемешивают.

Ход определения. Отбор и окисление пробы.

Окисляют 0,1 г стружки в муфельной электрической печи при 1050°C (см. стр. 174).

Подготовка проб и противозлектродов. С каждым эталоном и окисленной пробой выполняют следующие операции.

Смешивают 5 мг окиси со смолой на кончике графитового стержня и выдерживают пробу 1 ч при 130°C (см. стр. 174). За это время образуется плотный спек.

Изготавливают новые противозлектроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают по три спектра пробы без предварительного обжига в следующем режиме:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мкн	0,06
Полярность пробы	Отрицательная
Диапазон длин волн, Å	Центр приблизительно при 4000 Å (второй диапазон)
Ширина щели, мм	0,010
Фильтр	Четырехступенчатый, плотность по ступеням 0; 0,2; 0,4 и 0,6
Расстояние от источника до щели, см	48
Зазор, мм	4
Продолжительность выдержки, сек	60

Оценка спектров. Сравнивают плотности линий кальция при 3933,67 и 3968,47 Å в спектрах пробы и эталона и оценивают концентрацию определяемого элемента (см. стр. 170).

Воспроизводимость метода при визуальном сравнении составляет около 30% для единичного измерения. Следовательно, при снятии трех спектров воспроизводимость должна быть в пределах $\pm 20\%$ от истинного значения.

Определение примесей в гафнии

В основном этот метод аналогичен методу определения примесей в цирконии (см. стр. 169); он дает возможность определять алюминий, ванадий, вольфрам, железо, кальций, кобальт, кремний, магний, марганец, медь, молибден, никель, ниобий, олово, титан и хром.

Спектры снимают в следующих условиях:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	100
Индуктивность, мГн	0,06
Полярность пробы	Положительная
Диапазон длин волн спектральных линий, Å	2650—4200
Ширина щели, мм	0,0125
Фильтр	Пятиступенчатый, плотность по ступеням 0; 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8
Расстояние от источника до щели, см	38
Зазор, мм	4
Продолжительность предварительного обжига, сек	10
Продолжительность выдержки, сек	120

Оценку спектров проводят, сравнивая плотности линий (табл. 9 в спектрах пробы и эталона, и оценивают концентрации определяемых элементов.

Таблица 9. Определение примесей в гафнии

Элементы	Аналитические линии, Å	Контрольные линии, Å	Чувствительность, 1·10 ⁴ %	Элементы	Аналитические линии, Å	Контрольные линии, Å	Чувствительность, 1·10 ⁴ %
Al	3092,7	3090,3	10	Mo	3170,3	3172,2	5
Ca	3968,5	3967,5	40	Ni	3002,5	3003,0	20
Cr	2835,6	2835,1	10	Nb	3094,2	3090,3	<100
Co	3502,3	3503,5	10	Si	2881,6	2880,2	5
Cu	3274,0	3273,7	<10	Sn	2840,0	2835,1	10
Fe	2994,4	2997,0	50	Ti	3088,0	3087,4	5
	2983,6		50		3078,7		
Mg	2795,0	2792,8	<5	W	2831,4	2835,1	100
Mn	2794,0	2792,8	<5	V	3093,1	3090,3	5

Воспроизводимость метода аналогична указанной на стр. 172 для спектрографического метода определения примесей в цирконии.

Определение примесей в гафнии с предварительным окислением пробы

В основном этот метод аналогичен методу определения примесей в цирконии (см. стр. 172); он дает возможность определить алюминий, кальций, кремний, магний, никель и титан.

Аппаратура и материалы описаны на стр. 172.

Эталоны

Если возможно, используют пробы известного состава; можно приготовить также эталонные смеси следующим образом.

Эталоны алюминия, кальция, магния, никеля и титана.

Раствор А. В стакан помещают 100 мг алюминия, по 50 мг кальция и никеля и 10 мг магния. Растворяют содержимое стакана в 20 мл азотной кислоты (1:4) и разбавляют водой до 100 мл*.

Раствор Б. Растворяют 50 мг титана в серной кислоте (1:4) и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор В. Разбавляют 50 мл раствора А водой до 100 мл.

Раствор Г. Разбавляют 50 мл раствора Б водой до 100 мл.

Раствор Д. Разбавляют 50 мл раствора В водой до 100 мл.

Раствор Е. Разбавляют 50 мл раствора Г водой до 100 мл.

Раствор Ж. К 25 мл раствора А добавляют 25 мл раствора В.

Раствор З. К 25 мл раствора Б добавляют 25 мл раствора Г.

В пять кварцевых тиглей, помеченных «холостой» и 1—4, помещают по 1,18 г спектрально-чистой двуокиси циркония, прокаленной при 900 °С. Прогревают тигли на плитке и добавляют из микробюретки по 0,2 мл растворов, указанных ниже (перед добавлением второго раствора проба должна просохнуть):

Эталоны	Холостой	1	2	3	4
Растворы	—	А, Б	Ж, З	В, Г	Д, Е

Накрывают тигли кварцевыми крышками и помещают их на ночь в муфельную печь с температурой 130 °С.

Растирают спек в ступке из карбида вольфрама, переносят порошок в небольшую полиэтиленовую чашку, тщательно перемешивают и переносят в платиновую лодочку для сжигания. Лодочку помещают в кварцевую трубку и прокаливают 2 ч при 1000 °С, затем охлаждают. Снова переносят порошок в полиэтиленовую чашку и тщательно перемешивают.

Эталон кремния. Смесь окислов А (Si). К 0,56 г спектрально-чистой окиси гафния, прокаленной при 900 °С, добавляют 25 мг прокаленной двуокиси кремния, тщательно растирают в ступке из карбида вольфрама и перемешивают. Хранят порошок в полиэтиленовом сосуде.

К 0,010 г смеси А добавляют 0,39 г двуокиси гафния HfO_2 и обозначают вновь полученную смесь Б.

Эталон 5. Смешивают 0,10 г смеси Б с 0,40 г HfO_2 .

Эталон 6. Смешивают 0,15 г эталона 5 с 0,05 г HfO_2 .

Эталон 7. Смешивают 0,10 г эталона 5 с 0,10 г HfO_2 .

Эталон 8. Смешивают 0,10 г эталона 7 с 0,10 г HfO_2 .

Ход определения. Отбор и окисление пробы.

Прокаливают 0,1 г стружки в муфельной электрической печи при 1050 °С (см. стр. 174).

Подготовка проб для анализа и приготовление противозлектро-дов. Каждые эталон и окисленную пробу смешивают со смолой на

* Стандартные растворы готовят в мерных колбах.

кончике графитового стержня и выдерживают 1 ч при 130 °С (см. стр. 174). За это время смола схватывается.

Приготавливают заново противоэлектроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Для каждой пробы снимают по три спектра без предварительного обжига при следующих условиях:

Емкость, мкф	250
Сопротивление, ом	10
Индуктивность, мГн	0,13
Полярность пробы	Отрицательная
Диапазон длин волн спектральных линий, Å	2700—4500
Ширина щели, мм	0,0125
Фильтр	Четырехступенчатый, плотность по ступеням 0; 0,2; 0,4 и 0,6
Расстояние от источника до щели, см	38
Зазор, мм	4
Продолжительность выдержки, сек	60

Оценка спектров. Сравнивают линии (табл. 10) в спектрах пробы и эталона и оценивают концентрацию каждого определяемого элемента.

Таблица 10. Определение примесей в гафнии с предварительным окислением пробы

Элемент	Линия, Å	Чувствительность, 1·10 ⁴ %	Элемент	Линия, Å	Чувствительность, 1·10 ⁴ %
Al	3944,0	50	Ni	3002,5	30
Ca	3968,5	10	Si	2881,6	20
Mg	2795,5	2	Ti	3349,0	25
	2802,7	2		3088,0	25

Воспроизводимость метода при визуальном сравнении составляет 30%. Следовательно, при трехкратной съемке спектра средняя воспроизводимость должна быть ±20% от истинного значения.

Определение примесей в гафнии с предварительным растворением пробы

Метод предусматривает анализ раствора пробы, помещенного в полиэтиленовую кювету, и сравнение полученного спектра со спектрами растворов гафния, содержащих известные количества циркония.

Аппаратура и материалы

Спектрограф.

Источник, высоковольтный искровой разрядник.

Микрофотометр нерегистрирующий.

Электроды, полиэтиленовая кювета емкостью 0,6 мл для анализируемого раствора с расположенным в центре плоским графитовым электродом (рис. 11); графитовый стержень диаметром 6,35 мм, например стержень, выпускаемый фирмой «Ringsdorf RWO».

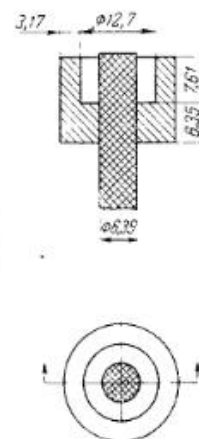


Рис. 11. Полиэтиленовая кювета с расположенным в центре графитовым электродом, применяемая в спектрографическом методе с предварительным растворением пробы (размеры даны в миллиметрах).

Реактивы

Стандартный раствор циркония. Растворяют 0,5 г высокочистого циркония в смеси 20 мл серной (1 : 4) и 1 мл борофтористоводородной кислот, затем разбавляют раствор водой до 250 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 2,0 мг циркония.

Эталоны

В четыре небольшие платиновые чашки помещают по 1,18 г высокочистой окиси гафния (с содержанием циркония менее 0,05%). Растворяют окись в минимальном объеме фтористоводородной кислоты, добавляют по 8 мл серной кислоты (1 : 1), упаривают растворы до появления паров серной кислоты, выдерживают на плитке еще 2 мин и охлаждают. Добавляют по 2,0 мл борофтористоводородной кислоты, затем 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 мл стандартного раствора циркония, переливают растворы в мерные колбы емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. В полученных стандартных растворах содержится по 1 г гафния и по 10, 20, 30 и 40 мг циркония.

Ход определения. Приготовление раствора.

Навеску 0,5 г растворяют в смеси 20 мл серной (1 : 4) и 1 мл борофтористоводородной кислот и охлаждают. Раствор переливают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки.

Подготовка к анализу кюветы для пробы и противоэлектродов. Переливают небольшое количество раствора в кювету — электрод для пробы. Необходимо убедиться, что кювета заполнена целиком и плоскость графитового стержня — электрода увлажнена.

Приготавливают заново противоэлектроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают по два спектра пробы и эталона при следующих условиях:

Напряжение, кв	15
Емкость, мкф	0,005
Индуктивность, мген	0,13
Ширина щели, мм	0,015
Фильтр	Двухступенчатый, плотность по ступеням 0 и 0,33
Расстояние от источника до щели, см	20
Зазор, мм	2
Продолжительность предварительного обжига, сек	20
Продолжительность выдержки, сек	40

Оценка спектров. Сравнивают линии циркония 2955,8 и гафния 2990,8 с помощью нерегистрирующего микрофотометра. Показания пересчитывают по формуле Зайделя (см. стр. 171) и строят калибровочный график в координатах $\Delta D - I_{gc}$, где ΔD — разности плотностей почернения Зайделя для линий циркония и гафния в спектрах эталонов, а c — концентрации этих элементов.

Рассчитывают разности плотностей Зайделя и по калибровочному графику находят содержание циркония в пробе.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании примеси 2,5%.

Определение циркония в гафнии

Метод рекомендуется применять в тех случаях, когда имеются в наличии эталоны, например пробы, проанализированные методом, описанным выше (см. стр. 184). В этом методе предусматривается прямое возбуждение металлического образца и сравнение образующегося спектра со спектрами эталонов.

Аппаратура и материалы описаны на стр. 172.

Эталоны

Эталонами может служить серия проб, аналогичных по составу анализируемым пробам.

Ход определения. Подготовка образца и противозлектродов.

Поверхность образца должна быть свежезачищенной, площадью не менее 1,61 см².

Подготавливают новые противозлектроды, затачивая их на конус с углом 90°.

Съемка спектров. Снимают по два спектра проб и эталонов при следующих условиях:

Напряжение, кв	15
Емкость, мкф	0,005
Индуктивность, мген	0,13
Ширина щели, мм	0,015
Расстояние от источника до щели, см	38
Зазор, мм	2
Продолжительность предварительного обжига, сек	10
Экспозиция, сек	20

Оценка спектров. Оценка спектров проводят, как описано на стр. 186.

Воспроизводимость метода 0,05% при содержании определяемого элемента 2,5%.

РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ СПЛАВА Zr-20

Аппаратура

Рентгеноспектрометр, модель XZ1030 с кристаллом фторида лития.

Эталоны

Необходимо иметь не менее трех эталонов. Содержание определяемых элементов в пробе должно превышать допустимые для этого сплава пределы.

Приготавливают эталоны, как описано ниже, и строят калибровочные графики по измеренным интенсивностям линий хрома, железа, никеля и олова.

Ход определения. Для анализа требуются твердые металлические пробы с плоской поверхностью. Для рентгеноспектрометра размер плоской поверхности должен быть не менее 2,54 × 2,8 см, держатель должен иметь диаметр 4,75 см. Поверхность подготавливают, зачищая ее шкуркой, используемой только для анализа проб сплава Zr20.

Пробу помещают в поток рентгеновских лучей и измеряют интенсивность флуоресценции при следующих условиях:

Элемент	Cr(K _α)	Fe(K _α)	Ni(K _α)	Sn(K _α)
Длина волны, Å	2,29	1,94	1,66	0,49
Угол (2θ)	69,34	57,50	48,64	14,04

Содержание элементов определяют по калибровочному графику.

Воспроизводимость определения хрома 0,005% при содержании 0,1%; железа — 0,005% при содержании 0,1%; никеля — 0,002% при содержании 0,05%; олова — 0,05% при содержании 1,5%.

НИОБИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

Предельно допустимое содержание примесей в ниобии реакторного сорта (в %):

Al	<0,015	Mo	<0,1
B	<0,001	Ni	<0,015
Cd	<0,002	N	<0,02
C	<0,02	O	<0,05
Cr	<0,015	Si	<0,015
Cu	<0,015	Sn	<0,002
Hf	<0,02	Ta	<0,15
H	<0,001	Ti	<0,1
Fe	<0,015	W	<0,1
Pb	<0,002	V	<0,1
Mg	<0,002	Zn	<0,002
Mn	<0,015	Zr	<0,1

Ограничено также суммарное содержание некоторых элементов. Например, содержание углерода и азота не должно превышать 0,03%.

АЛЮМИНИЙ

Для определения 0,5% алюминия рекомендуется объемный метод, а для определения меньших количеств алюминия — фотометрический метод.

Объемный метод

Реактивы описаны на стр. 20.

Ход определения. Навеску пробы 0,25 г (см. примечание 1) помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 16 мл серной (1 : 1) и 5 мл фтористоводородной кислот и медленно нагревают, приливая по каплям концентрированную азотную кислоту. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают и вводят 50 мл соляной кислоты (1 : 10). Нагревают почти до кипения, осторожно кипятят на медленном огне 5 мин, стараясь избежать бурления, и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой, фильтруют через бумажную

массу в сухую мерную колбу емкостью 100 мл, отбрасывают первые 20—30 мл фильтрата, затем собирают 100 мл.

Переносят 100 мл полученного раствора в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 25 мл свежеприготовленного 9%-ного раствора купферона и встряхивают. Приливают 25 мл хлороформа, встряхивают 10 сек и после разделения слоев сливают нижний хлороформный слой. Вводят 20 мл хлороформа, повторяют экстракцию и добавляют еще 10 мл раствора купферона для полного осаждения ниобия.

Несколько раз экстрагируют раствор 15 мл хлороформа до тех пор, пока хлороформный экстракт не станет бесцветным и немедленно отбрасывают все хлороформные экстракты.

Переносят водный слой в стакан, прибавляют 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают раствор приблизительно до 25 мл, добавляют 25 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты, затем охлаждают. Приливают около 5 мл воды, если бесцветный раствор не получен, — еще около 2 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание. Затем разбавляют холодный раствор водой приблизительно до 150 мл.

Добавляют 10 мл 50%-ного раствора винной кислоты, три капли 0,1%-ного раствора метилового красного и нейтрализуют раствором аммиака. Вводят 5 мл 20%-ной перекиси водорода, нагревают раствор до 50—55 °С и осаждают алюминий 5,5%-ным раствором сульфата калия в 8-оксихинолине из расчета 0,7 мл на каждый миллиграмм алюминия, который надо осадить, и избыток 5 мл. Немедленно после этого добавляют 5 мл раствора аммиака и перемешивают.

После выделения осадка его отфильтровывают через бумажную массу, тщательно промывают стакан и осадок раствором аммиака (1 : 49), фильтрат и промывные воды отбрасывают. Растворяют осадок в 45 мл горячей соляной кислоты (4 : 1), сливая раствор в исходный стакан. Промывают бумажную массу водой и выбрасывают. Раствор разбавляют приблизительно до 250 мл водой и охлаждают.

Перемешивают раствор, добавляя из бюретки раствор бромат-бромид калия (см. примечание 2). Тонким стеклянным стержнем переносят каплю раствора на иодкрахмальную бумагу. Если не образуется синее пятно, добавляют раствор бромат-бромид калия до положительной реакции с иодкрахмальной бумагой и еще 5 мл раствора бромат-бромид калия.

Приливают 10 мл 10%-ного раствора иодида калия, перемешивают и титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения окраски. Вводят около 5 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора крахмала и продолжают титрование до тех пор, пока раствор не окрасится в желтый цвет.

Примечания. 1. Если содержание алюминия превышает 5%, навеску пробы соответственно уменьшают. Кроме того, аликвотная часть может быть меньше 100 мл. Для образцов, содержащих 0,5—1% алюминия, берут навеску пробы 0,5 г.

2. Пробы, содержащие меньше 5% алюминия, анализируют с 0,1 н. раствором бромат-бромид калия (например, если содержание алюминия 5%, приливают 25 мл). При более высоком содержании алюминия применяют 0,2 н. раствор.

Фотометрический метод

Реактивы и построение калибровочного графика описаны на стр. 19.

Ход определения. *Определение 0,005—0,5 % алюминия.*

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 16 мл серной кислоты (1 : 1), 5 мл фтористоводородной кислоты и продолжают, как описано в предыдущей методике (см. стр. 188), но осаждают ниобий двойным объемом раствора купферона и экстрагируют комплекс двойным объемом хлороформа по сравнению с объемами этих реактивов, рекомендованными в предыдущей методике.

Вводят 5 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают раствор приблизительно до 25 мл, прибавляют 25 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают и добавляют около 5 мл воды. Если не получается бесцветный раствор, приливают около 5 мл концентрированной азотной кислоты и повторяют выпаривание. Разбавляют раствор приблизительно до 25 мл и продолжают анализ, как описано на стр. 20.

Холостой опыт проводят с 0,5 г ниобия высокой чистоты.

Определение 0,01—0,1% алюминия. Анализируют пробу по предыдущей методике со следующими изменениями.

После переноса раствора в мерную колбу емкостью 250 мл разбавляют его водой до метки, дают осадку осесть, затем фильтруют раствор через бумажную массу в сухую мерную колбу емкостью 200 мл. Переносят 200 мл раствора в делительную воронку и экстрагируют, как описано на стр. 188. Но первый раз добавляют 90 мл раствора купферона и 90 мл хлороформа.

Продолжают анализ, как описано в предыдущей методике, но не добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты в водный экстракт перед окислением его азотной кислотой и разбавляют раствор (см. стр. 20) после добавления соляной кислоты и охлаждения только до 250 мл.

БОР

Для определения 0,005—2% бора в ниобии может быть применен фотометрический метод. Образец растворяют следующим образом. Помещают пробу в круглодонную кварцевую колбу емкостью 250 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия, 10 мл концентрированной серной кислоты, подсединяют колбу к кварцевому холодильнику и осторожно нагревают над слабым пламенем горелки Бунзена до тех пор, пока образец не растворится, затем охлаждают. Добавляют через

холодильник еще 10 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают, приливают 20 мл воды, снова охлаждают, переносят раствор в мерную колбу и продолжают анализ, как описано на стр. 124.

УГЛЕРОД

Содержание углерода в ниобии реакторного сорта обычно меньше $2 \cdot 10^{-2}\%$ и может быть определено кондуктометрическим или вакуумным методом (см. стр. 30 и 33), но берется навеска образца 2 г и 3 г свинцового флюса. Для анализа ниобиевых сплавов, содержащих более $2 \cdot 10^{-2}\%$ углерода, навеску образца пропорционально уменьшают и берут 2 г флюса. Можно применять в качестве флюса смесь 1 г железа и 2 г висмута; это существенно для анализа проб, содержащих цирконий или гафний.

ХРОМ

Легирующие добавки хрома (более 0,5%) определяют после осаждения и отделения ниобиевой кислоты из кислого раствора. Хром в растворе, не содержащем ниобий, окисляют персульфатом калия в присутствии нитрата серебра и определяют методом, описанным на стр. 105.

Ход определения. Навеску пробы 0,2 г (см. примечание) помещают в платиновую чашку емкостью 100 мл, добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и по каплям концентрированную азотную кислоту до полного растворения пробы; если необходимо, осторожно нагревают для ускорения растворения. Приливают 20 мл серной кислоты (1 : 1), выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, продолжают выпаривание еще 10 мин и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют до метки водой и дают осадку осесть.

Раствор фильтруют через бумажную массу, первые 10—20 мл фильтрата отбрасывают и переносят аликвотную часть фильтрата в коническую колбу емкостью 500 мл. Нагревают раствор до кипения и горячим фильтруют через бумажную массу. Промывают фильтр горячей водой, охлаждают фильтрат, вводят 10 мл 4%-ного раствора нитрата серебра и продолжают анализ, как описано на стр. 107.

Примечание. Для образцов, содержащих до 5% хрома.

МЕДЬ И ЦИНК

Малые количества меди в ниобии могут быть определены методом, описанным на стр. 45, с применением диэтилдвтиокарбамата натрия, однако в ходе анализа вносят следующие изменения.

Навеску пробы 0,25 г сплавляют при нагревании с 5 г гидросульфата калия в присутствии 5 мл концентрированной серной кислоты. Раствор окисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, прибавляя ее по каплям, выпаривают до появления паров серной кислоты

и продолжают выпаривать еще 10 мин, затем охлаждают. Добавляют 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, 5 мл 0,75%-ного раствора комплексона III и продолжают, как описано на стр. 45.

Атомно-абсорбционный метод

Медь можно определять атомно-абсорбционным методом, описанным на стр. 135, но в него вносят изменения.

Навеску пробы 2 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и по каплям концентрированную азотную кислоту до тех пор, пока проба не растворится, затем охлаждают раствор. Переносят раствор в полиэтиленовый цилиндр емкостью 10 мл, разбавляют водой до 10 мл и переливают в ту же платиновую чашку.

Растворяют 2 г высокочистого ниобия, как описано выше, добавляют 2,0 мл стандартного раствора меди (см. стр. 135) и 0,5 мл стандартного раствора цинка (см. стр. 108) и разбавляют водой до 10 мл.

Включают лампу с полым катодом и продолжают анализ, как описано на стр. 135.

Цинк до 0,005% определяют в том же растворе, пользуясь той же методикой, но отсчеты для раствора берут при длине волны 2138 Å, а для фона при 2247 Å.

ВОДОРОД

Водород определяют вакуумным методом, описанным на стр. 47. Для точного определения водорода при содержании его меньше $1 \cdot 10^{-3}\%$, например в ниобии реакторного сорта, берут навеску пробы 0,5 г и анализируют выделенный газ, как описано на стр. 49.

Кроме того, определение водорода может быть совмещено с определением кислорода, как описано на стр. 76. В этом случае навеска пробы должна быть не менее 0,2 г, как рекомендовано на стр. 198.

ЖЕЛЕЗО

Для определения более $2 \cdot 10^{-2}\%$ железа в ниобии и ниобиевых сплавах применяют фотометрический метод, основанный на реакции ионов железа (III) с тиогликолевой кислотой в аммиачном растворе (см. стр. 50).

Если содержание железа ниже $2 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-4}\%$, рекомендуется более чувствительный метод, основанный на образовании красного комплексного соединения железа (II) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина¹⁵⁶⁻¹⁵⁹. Пробу растворяют в разбавленной фтористоводородной кислоте, добавляют цитрат натрия для предотвращения гидролиза солей ниобия и раствор аммиака до pH 5. Железо восстанавливают дитионитом натрия, затем добавляют 4,7-дифенил-1,10-фенантролин и экстрагируют образовавшийся комплекс хлороформом. Экстракт хлороформа разбавляют этанолом и измеряют оптическую плотность комплекса при длине волны 533 нм. Комплекс стабилен в течение нескольких дней.

В качестве восстановителя может также применяться солянокислый гидроксилламин, но восстановлению ионов железа мешает присутствие цитрат- или тартрат-ионов.

Железо восстанавливается количественно, если применяется дитионит натрия, но раствор дитионита натрия неустойчив и должен быть приготовлен из очищенного реагента непосредственно перед использованием. Если свежеприготовленный раствор стоит более 30 мин, то получаются заниженные результаты.

Определению мешают большие количества кобальта, меди, никеля и марганца.

Фотометрический метод определения более $2 \cdot 10^{-2}\%$ железа с применением тиогликолевой кислоты

Реактивы

Стандартный раствор железа. Растворяют 2,0 г железа высокой чистоты в 50 мл азотной кислоты (1 : 1), кипятят раствор 2—3 мин, охлаждают и разбавляют водой до объема 1 л. В 1 мл раствора содержится 2,0 мг железа.

Разбавляют 100 мл этого раствора водой до объема 1 л. В 1 мл раствора содержится 0,2 мг железа.

Построение калибровочных графиков. Для определения менее 0,4% железа.

В пять конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,2 г ниобия высокой чистоты, добавляют 1,0; 2,0; 3,0 и 4,0 мл стандартного раствора железа концентрации 0,2 мг Fe/мл.

Во все пять колб вводят по 10 г гидросульфата калия, по 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают. Окисляют растворы 2 мл концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, выпаривают до появления паров серной кислоты и продолжают выпаривание еще 10 мин, затем охлаждают. Приливают по 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты и встряхивают колбы, чтобы растворить образовавшиеся кристаллы. Переносят теплые растворы в мерные колбы емкостью 50 мл, разбавляют водой почти до метки, охлаждают и разбавляют до метки водой.

Переносят по 10 мл растворов в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора аммиака, охлаждают, добавляют 5 мл свежеприготовленной тиогликолевой кислоты (1 : 4) и разбавляют водой до метки.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 525 нм в кюветах с толщиной слоя 4 см.

Для определения более 0,4% железа. В шесть конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,1 г ниобия высокой чистоты, добавляют 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 и 3,0 мл стандартного раствора железа концентрации 2,0 мг Fe/мл, растворяют ниобий и разбавляют растворы, как при построении предыдущего графика.

Переносят по 5 мл растворов в мерные колбы емкостью 50 мл, добавляют 20 мл раствора аммиака, охлаждают, приливают по 5 мл свежеприготовленной тиогликолевой кислоты (1 : 4) и разбавляют до метки.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 525 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Растворяют пробу (см. примечание) в горячей смеси 10 г гидросульфата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты, окисляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, затем еще 10 мин и продолжают анализ, как при построении калибровочных графиков.

Содержание железа находят по соответствующему калибровочному графику.

Примечание. Для образцов, содержащих 0,02—0,40% железа, берут навеску пробы 0,2 г, а для образцов, содержащих 0,40—6,0% железа, — 0,1 г.

Фотометрический метод определения 0,001—0,02% железа

Реактивы

Стандартный раствор железа. Растворяют 0,1 г железа высокой чистоты в 10 мл концентрированной соляной кислоты. Добавляют 2 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают раствор почти досуха, вводят 5 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и разбавляют водой до 100 мл в мерной колбе емкостью 100 мл.

Переносят 5 мл этого раствора в мерную колбу емкостью 500 мл, приливают 25 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до метки.

В 1 мл раствора содержится 10 мкг железа.

Цитрат натрия, 10%-ный раствор. Растворяют 100 г цитрата натрия в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Добавляют 60%-ную лимонную кислоту до pH 5 по универсальной индикаторной бумаге. Чтобы удалить следы железа, переносят около 150 мл раствора в делительную воронку, вводят 3 мл 2%-ного раствора купферона и дают раствору постоять 5 мин. Экстрагируют железо 25 мл хлороформа и повторяют экстракцию три или четыре раза для полного удаления купфероната железа. Затем следы купферона из водного раствора экстрагируют 50 мл диизопропилового эфира. Если избыток купферона полностью удален, раствор остается бесцветным в течение нескольких недель. Если раствор пожелтеет, он становится непригодным для анализа.

4,7-Дифенил-1,10-фенантролин, 0,1%-ный раствор. Растворяют 0,1 г реактива в 100 мл этилового спирта.

Дитионит натрия, 10%-ный раствор. Этот раствор должен быть приготовлен непосредственно перед использованием.

Растворяют 10 г дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 мл воды, переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют 10 мл 0,1%-ного раствора 4,7-дифенил-1,10-фенантролина, затем экстрагируют комплекс железа 15 мл хлороформа. Сливают хлороформный (нижний) слой и повторяют экстракцию до тех пор, пока слой хлороформа не станет бесцветным.

По истечении 30 мин раствор становится непригодным для анализа.

Построение калибровочного графика. В четыре делительные воронки емкостью 250 мл наливают 1,0; 2,0; 5,0 и 10,0 мл стандартного раствора железа.

В каждую воронку и в воронку для холостого опыта добавляют 25 мл воды, 20 мл 10%-ного раствора цитрата натрия, по каплям раствор аммиака до pH 4—6 по универсальной индикаторной бумаге (диапазон pH 4,0—5,5), добавляют 20 мл свежеприготовленного 10%-ного раствора дитионита натрия, перемешивают и дают растворам постоять 15 мин. Вводят 10 мл раствора 4,7-дифенил-1,10-фенантролина, 15 мл хлороформа, встряхивают воронки 30 сек, после разделения слоев сливают хлороформный (нижний) слой в мерную колбу емкостью 50 мл, предварительно промытую этиловым спиртом. Повторяют экстракцию 10 мл хлороформа, соединяют хлороформные экстракты и разбавляют растворы этиловым спиртом до метки.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 533 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Параллельно с анализом каждой партии проб проводят холостой опыт с реактивами.

Навеску пробы 0,5 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты, затем по каплям 0,5 мл

концентрированной азотной кислоты и нагревают для ускорения растворения. Выпаривают раствор досуха, охлаждают, вводят 1 мл фтористоводородной кислоты и нагревают до полного растворения остатка. Приливают 5 мл воды и 25 мл 10%-ного раствора цитрата натрия. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 250 мл, добавляют раствор аммиака до pH 4—6 и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание железа определяют по калибровочному графику. Воспроизводимость метода 0,0005% при содержании железа 0,01%

МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Для определения 0,02—5% молибдена используют фотометрический метод с применением тиоцианата натрия.

При содержании молибдена и вольфрама $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ % их определяют фотометрическим методом с применением дитиола. Этот метод^{160,161} основан на реакции пентавалентного молибдена и дитиола (толуол-3,4-дитиол) в кислом растворе при комнатной температуре. При этом образуется зеленый комплекс, который экстрагируется четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность экстракта измеряют при длине волны 680 нм.

Водный раствор, содержащий вольфрам, выпаривают с серной и азотной кислотами для разложения органических веществ, затем добавляют сульфат титана, чтобы восстановить вольфрам до пентавалентного состояния. При добавлении соляной кислоты и дитиола при нагревании до 80—90 °C образуется сине-зеленый комплекс вольфрама с дитиолом, который затем экстрагируют четыреххлористым углеродом, и измеряют оптическую плотность экстракта при длине волны 640 нм.

Присутствие 0,2% алюминия, железа, хрома, никеля, кобальта или ванадия не мешают определению $1 \cdot 10^{-2}$ % молибдена и вольфрама. Большие количества меди мешают определению.

Для определения 0,05—5% вольфрама применяют метод, описанный на стр. 200.

Фотометрический метод определения молибдена с применением тиоцианата

В зависимости от содержания молибдена соблюдаются следующие условия:

Содержание молибдена, %	0,02—0,2	0,2—2	2—5
Навеска, г	0,25	0,1	0,1
Объем концентрированной серной кислоты, мл	10	8	8
Аликвотная часть, мл	50	25	10
Объем серной кислоты (1:4), мл	—	15	25

Ход определения. При холостом определении навеска образца ниобия высокой чистоты должна соответствовать содержанию ниобия в анализируемой пробе.

Навеску пробы помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия и рекомендованный объем концентрированной серной кислоты и нагревают до полного растворения (если присутствует кремний, добавляют 2—3 капли фтористоводородной кислоты). Окисляют раствор небольшим избытком концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают.

Вводят 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, 20 мл воды, кипятят раствор для удаления остаточных окислов азота и охлаждают. Переливают раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Переносят соответствующую аликвотную часть в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют необходимый объем серной кислоты (1 : 4), разбавляют раствор водой приблизительно до 50 мл, вводят 15 мл бутилкарбитаола (см. примечание 2 на стр. 66) и продолжают, как описано на стр. 66, но применяют кювету с толщиной слоя 1 см.

Содержание молибдена находят по калибровочному графику (см. стр. 65).

Для повышения точности анализа при построении калибровочного графика используют ниобий высокой чистоты.

Фотометрический метод определения $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ % молибдена и вольфрама с применением дитиола

Реактивы

Стандартный раствор молибдена. Растворяют 0,3684 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 1 л. Затем 25 мл этого раствора разбавляют водой до 1 л. В 1 мл полученного раствора содержится 5 мг молибдена.

Стандартный раствор вольфрама. Растворяют 0,1794 г вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 1 л. Разбавляют 50 мл этого раствора водой до 1 л. В 1 мл раствора содержится 5 мг вольфрама.

Сульфат титана, раствор. Растворяют 1 г титана высокой чистоты в 125 мл серной кислоты (1 : 4), нагревая для ускорения растворения. Охлаждают раствор и разбавляют водой до 250 мл. В 1 мл раствора содержится 4 мг титана.

Дитиол, 0,5%-ный раствор. Растворяют 1 г дитиола (толуол-3,4-дитиол) в 100 мл 4%-ного раствора едкого натра при нагревании до 35°C. Добавляют 2 мл тиогликолевой кислоты, разбавляют раствор приблизительно до 200 мл водой при тщательном перемешивании.

Стандартный раствор ниобия. Помещают 1 г ниобия высокой чистоты в коническую колбу емкостью 100 мл, растворяют в нагретой смеси 5 г гидросульфата калия и 20 мл концентрированной серной кислоты и охлаждают раствор. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл с серной кислотой (1 : 2) и разбавляют до метки этой же кислотой.

В 1 мл раствора содержится 10 мг ниобия.

Построение калибровочного графика. В шесть конических колб емкостью 100 мл помещают по 15 мл стандартного раствора ниобия и добавляют по 0,6; 1,2; 1,6; 2,4 и 3,0 мл стандартных растворов молибдена и вольфрама.

Выпаривают растворы до появления паров серной кислоты и охлаждают. Приливают по 15 мл соляной кислоты (1 : 2), 0,5 мл фтористоводородной кислоты и 0,5 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина и охлаждают. Переносят растворы в делительные воронки емкостью 100 мл минимальным объемом воды, вводят 10 мл 0,5%-ного раствора дитиола и тщательно перемешивают,

встряхивая воронки 15 мин, затем добавляют 20 мл четыреххлористого углерода и встряхивают еще 2 мин.

Сливают органические (нижние) слои в сухие мерные колбы емкостью 50 мл. Повторяют экстракцию еще 2 раза 10 мл четыреххлористого углерода, встряхивая воронки 1 мин, отбрасывают водные слои, соединяют экстракты и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 680 нм в кюветках с толщиной слоя 4 см.

Переносят водные слои, содержащие вольфрам, в конические колбы емкостью 100 мл, выпаривают до появления паров серной кислоты и слегка охлаждают. Окисляют растворы 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают внутренние стенки колб 10 мл воды, снова выпаривают растворы до появления паров и продолжают выпаривать еще 15 мин, затем охлаждают. Добавляют 25 мл раствора сульфата титана, 20 мл концентрированной соляной кислоты и по 0,5 мл фтористоводородной кислоты для предотвращения гидролиза ниобиевых солей. Помещают колбы на водяную баню при 80—90°C на 5 мин, добавляют 10 мл 0,5%-ного раствора дитиола, по 0,5 мл фтористоводородной кислоты и продолжают нагревать 15 мин, изредка встряхивая колбы. Вводят по 0,5 мл фтористоводородной кислоты, снимают колбы с водяной бани и охлаждают. Переносят растворы в делительные воронки емкостью 100 мл двумя порциями четыреххлористого углерода по 3 мл и встряхивают воронки 2 мин. Переносят органические (нижние) слои в сухие мерные колбы емкостью 25 мл. Повторяют экстракцию еще 2 раза, встряхивая воронки 1 мин с 5 мл четыреххлористого углерода, и отбрасывают водные слои. Соединяют экстракты и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 640 нм в кюветках с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Навеску пробы 0,5 г помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, растворяют в нагретой смеси 5 г гидросульфата калия и 10 мл концентрированной серной кислоты и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл с серной кислотой (1 : 2) и разбавляют до метки серной кислотой (1 : 2).

Переносят 15 мл раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 15 мл соляной кислоты (1 : 2) и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание молибдена и вольфрама определяют по калибровочным графикам.

НИКЕЛЬ

Никель определяют весовым и объемным методами, описанными на стр. 70 и 71, но вносят следующие изменения.

Навеску пробы 0,5 г (см. примечание) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 10 г гидросульфата калия, 5 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до растворения. Окисляют раствор 2 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Приливают 30 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, нагревают для растворения растворимых солей, разбавляют водой приблизительно до 150 мл и охлаждают. Добавляют раствор аммиака до нейтральной реакции

раствора по лакмусовой бумаге, вводят еще 2 мл раствора аммиака и нагревают приблизительно до 60 °С.

Продолжают анализ, как описано на стр. 70.

Если содержание никеля ниже 0,5%, может быть применен фотометрический метод (см. стр. 71 и 142) при условии, что образец растворяют в нагретой смеси 5 г гидросульфата калия и 3 мл серной кислоты, а перед нейтрализацией раствором аммиака добавляют 15 мл раствора лимонной кислоты.

Примечание. Таковую навеску берут для образцов, содержащих 2—5% никеля (весовой метод) или 0,5—2,5% никеля (объемный метод).

АЗОТ

Азот определяют объемным (см. стр. 73) и фотометрическим (см. стр. 75) методами со следующими изменениями.

Навеску пробы 0,4 г (см. примечание 1) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г пиросульфата калия, 3 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до образования плава и охлаждают (см. примечание 2). Приливают 10 мл воды, осторожно кипятят, переносят раствор в колбу Кьельдаля, содержащую 20 мл 35%-ного раствора гидроксида натрия, и продолжают анализ, как описано на стр. 74 или 75.

Примечания: 1. Если содержание азота приблизительно равно $5 \cdot 10^{-3}\%$, берут навеску 0,8 г и 10 г пиросульфата калия.

2. Если образец тонко измельчен, он может быть растворен в небольшой платиновой чашке в смеси 5 мл серной (1 : 9) и 5 мл фтористоводородной кислот и 0,5 мл 100%-ной перекиси водорода при нагревании. Для ускорения растворения добавляют перекись водорода небольшими порциями. Выпаривают раствор приблизительно до 3 мл, охлаждают, разбавляют 10 мл воды и продолжают, как описано в методике.

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Оба элемента могут быть определены методом вакуумного плавления, описанным на стр. 77.

Содержание кислорода в ниобии обычно ниже $4 \cdot 10^{-2}\%$. Для определения этих количеств кислорода рекомендуются навески пробы 0,1 г и 25 г платины. В такой ванне можно проанализировать около тридцати проб (0,1 г). Желательно применять более чувствительные методы анализа, например газовую хроматографию.

КРЕМНИЙ

Рекомендуемый весовой метод предназначен в основном для определения более 0,2% кремния.

Для предотвращения гидролиза ниобиевых солей добавляют лимонную кислоту, которая связывает ниобий в комплекс.

Ход определения. Навеску пробы 1 г помещают в стакан емкостью 150 мл и растворяют при нагревании в смеси 20 г гидросульфата калия и 15 мл концентрированной серной кислоты, затем охлаждают. Добавляют около 2 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты, продолжают выпаривать еще 10 мин и охлаждают. Обмывают внутренние стенки стакана 10 мл воды, снова выпаривают раствор 15 мин и охлаждают. Медленно переливают раствор, непрерывно помешивая, в стакан с 250 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты, удаляют следы кремнекислоты со стенок стакана и ополаскивают его 25%-ным раствором лимонной кислоты. Нагревают раствор почти до кипения, фильтруют через бумагу ватман № 41 и промывают фильтр 25%-ным раствором лимонной кислоты.

Переносят фильтр в стакан, в котором начинали анализ, добавляют 25 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл концентрированной серной кислоты. Выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Для ускорения разложения органических соединений в горячей остаток порциями по 2 мл осторожно приливают концентрированную азотную кислоту. Когда раствор обесцветится, продолжают выпаривание еще 10 мин, слегка охлаждают, осторожно обмывают внутренние стенки стакана приблизительно 10 мл воды, снова выпаривают 10 мин и охлаждают. Вводят 25 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты и разбавляют раствор приблизительно до 100 мл водой. Фильтруют раствор через бумагу ватман № 41 и промывают фильтр 25%-ным раствором лимонной кислоты, затем водой.

Переносят фильтр с осадком в небольшую платиновую чашку, высушивают, обугливают и прокаливают при 1000 °С не менее 30 мин, охлаждают и взвешивают.

Добавляют около 1 мл серной кислоты (1 : 1), 2—3 мл фтористоводородной кислоты, выпаривают раствор досуха, прокаливают при 1000 °С, охлаждают и снова взвешивают.

Разность результатов двух взвешиваний равна содержанию SiO_2 в пробе.

ТИТАН

Рекомендуемый фотометрический метод предназначен в основном для определения 0,02—0,5% титана; более высокое содержание титана может быть определено при уменьшении навески.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор титана. Растворяют 0,4 г титана высокой чистоты с 5 г гидросульфата натрия (см. примечание 2 на стр. 158) в 20 мл концентрированной серной кислоты в маленькой конической колбе при нагревании. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки серной кислотой (1 : 4).

В 1 мл раствора содержится 0,4 мг титана.

Построение калибровочного графика. В шесть конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,25 г ниобия высокой чистоты и вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 3,0 мл стандартного раствора титана.

Добавляют во все колбы по 10 г гидросульфата калия, по 5 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до растворения ниобия и охлаждают. Окисляют раствор приблизительно 2 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают до появления серной кислоты, продолжают выпаривать еще 10 мин и охлаждают. Приливают 25 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, 25 мл воды, встряхивают колбу, чтобы растворить все образовавшиеся кристаллы, и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и добавляют 1,0 мл 100%-ной перекиси водорода.

Измеряют оптические плотности при длине волны 430 мμ в кюветах с толщиной слоя 4 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. Для холостого определения берут навеску ниобия высокой чистоты, соответствующую содержанию ниобия в анализируемом образце.

Навеску пробы 0,25 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 г гидросульфата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты. Сильно нагревают до полного растворения образца и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика.

Содержание титана определяют по калибровочному графику.

ВОЛЬФРАМ

Для определения $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ % вольфрама используют фотометрический метод с применением дитиола (см. стр. 196).

Большие количества вольфрама можно определить фотометрическим методом с тиоцианатом аммония. Для предотвращения гидролиза солей ниобия добавляют лимонную кислоту.

Рекомендуемый метод пригоден для анализа образцов, содержащих 0,02—5% вольфрама. Присутствие более 0,02% ванадия приводит к значительной положительной ошибке при определении 0,1—0,5% вольфрама.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама. Растворяют 1,794 г вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 1 л.

В 1 мл раствора содержится 1,0 мг вольфрама.

Разбавляют 100 мл этого раствора водой до 500 мл. В 1 мл полученного раствора содержится 0,2 мг вольфрама.

Хлорид титана, раствор. Растворяют 1,0 г титана высокой чистоты в 50 мл концентрированной соляной кислоты, охлаждают и разбавляют до 100 мл концентрированной соляной кислотой.

Раствор должен быть свежеприготовленным.

Построение калибровочных графиков. Для определения 0,02—0,1% вольфрама в пять чистых конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,5 г ниобия высокой чистоты и добавляют 0,5; 1,0; 1,5 и 2,5 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,2 мг W/мл. Вводят во все колбы по 10 г гидросульфата калия, нагревают до полного растворения ниобия и охлаждают растворы. Приливают по 30 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, если необходимо, нагревают, затем охлаждают. Переносят растворы в мерные колбы емкостью 100 мл, добавляют 25 мл концентрированной соляной кислоты, 1 мл раствора хлорида титана и по 10 мл 15%-ного раствора тиоцианата аммония.

Разбавляют растворы водой до метки и дают постоять 5 мин (см. примечание 1) при $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

Измеряют оптические плотности растворов при длине волны 436 мμ в кювете с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Для определения 0,1—0,5% вольфрама. В пять конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,1 г ниобия высокой чистоты и добавляют 0,5; 1,0; 1,5 и 2,5 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 0,2 мг W/мл.

Во все колбы вводят по 5 г гидросульфата калия и продолжают, как при построении предыдущего графика, но добавляют 10 мл лимонной кислоты.

Для определения 0,5—5% вольфрама. В шесть конических колб емкостью 100 мл помещают по 0,1 г ниобия высокой чистоты и добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мл стандартного раствора вольфрама концентрации 1 мг W/мл. Вводят по 5 г гидросульфата калия, нагревают до растворения ниобия и охлаждают. Приливают по 10 мл 60%-ного раствора лимонной кислоты, нагревают, если необходимо, и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Переносят по 25 мл раствора в мерные колбы емкостью 100 мл, добавляют по 25 мл концентрированной соляной кислоты и продолжают, как при построении первого калибровочного графика.

Ход определения (см. примечание 2). **Определение 0,02—0,1% вольфрама.** Навеску пробы 0,5 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 г гидросульфата калия и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Определение 0,1—0,5% вольфрама. Навеску пробы 0,1 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия и продолжают, как при построении соответствующего калибровочного графика.

Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Определение 0,5—5% вольфрама. Навеску пробы 0,1 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г гидросульфата калия и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Примечания. 1. При анализе образцов, содержащих больше 0,02% молибдена, раствор окрашивается в золотистый цвет, но окраска исчезает через 5 мин.

2. При холостом опыте навеска ниобия высокой чистоты должна быть равна содержанию ниобия в образце.

ВАНАДИЙ

Для определения малых количеств ванадия в ниобии применяется фотометрический метод (см. стр. 164) со следующими изменениями.

Навеску пробы 0,5 г растворяют в смеси 5 г гидросульфата калия и 10,0 мл концентрированной серной кислоты при нагревании и охлаждают раствор. Добавляют 5,0 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и еще 5 мин, затем охлаждают. Добавляют через сухую воронку 0,5 г порошкообразного хлората калия (кристаллы не должны попадать на внутренние стенки колбы) и продолжают, как описано на стр. 164.

ЦИРКОНИЙ (ИЛИ ГАФНИЙ)

Для определения более 5% циркония используют весовой метод (см. стр. 202), основанный на осаждении фосфата циркония после

удаления большей части ниобия в виде растворимого ниобата калия. Метод применим также для определения гафния при отсутствии циркония.

Для определения $2 \cdot 10^{-3}$ —5% циркония применяют фотометрический метод, основанный на экстракции ионов циркония три-*n*-октилфосфиноксидом в циклогексане из азотно-сернокислого раствора и последующем окрашивании в фиолетовый цвет цирконийкateхинового комплекса в органическом экстракте^{162,163}.

Чувствительность реакции меняется при использовании разных партий пирокатехинового фиолетового, поэтому необходимо каждый раз строить новый калибровочный график.

Определению циркония не мешает до 20% вольфрама, 15% хрома или кобальта и 10% молибдена. Ванадий при содержании выше 0,5%, железо (более 0,2%) и титан (выше 0,05%) мешают определению, но их влияние можно устранить промывкой органического экстракта 7 н. азотной кислотой.

Ионы гафния и циркония реагируют аналогично, давая окрашенный комплекс в органическом экстракте, поэтому методика применима для определения гафния в отсутствие циркония.

Весовой метод

Реактивы

Фосфат аммония, промывной раствор. К 180 мл серной кислоты (1 : 4) добавляют 25 мл 10%-ного раствора ортофосфата аммония.

Ход определения. Навеску образца 0,2 г (см. примечание) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, растворяют в смеси 10 г гидросульфата калия и 5 мл концентрированной серной кислоты при нагревании и охлаждают. Окисляют раствор 1 мл концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют водой до 100 мл, добавляют раствор аммиака до щелочной реакции по метиловому красному и приливают еще 2 мл раствора аммиака.

Дают осесть гидроокисям ниобия и циркония, фильтруют раствор через бумагу ватман № 540 диаметром 15 см и промывают осадок три или четыре раза раствором аммиака (1 : 49).

Переносят фильтр с осадком в небольшую платиновую чашку, высушивают, обугливают, прокаливают при 700 °С и охлаждают. Расплавляют остаток с 10 г карбоната калия и обрабатывают охлажденный плав 100 мл горячего 1%-ного раствора гидроокиси калия. Переносят раствор в стакан, ополаскивают платиновую чашку 2%-ным раствором карбоната калия и добавляют небольшое количество фильтробумажной массы. Фильтруют раствор через бумагу ватман № 540, фильтрат отбрасывают, промывают осадок пять или шесть раз 20%-ным раствором карбоната калия и переносят фильтр с осадком в небольшую платиновую чашку. Высушивают, обугливают, прокаливают при 700 °С и охлаждают.

Сплавляют осадок с 5 г гидросульфата калия, обрабатывают охлажденный расплав 100 мл горячей серной кислоты (1 : 9), охлаждают раствор, добавляют 3 мл 100%-ной перекиси водорода и по каплям при постоянном помешивании 25 мл 10%-ного раствора ортофосфата аммония. Нагревают раствор и выдерживают приблизительно при 40 °С не менее 3 ч. Фильтруют холодный раствор через бумагу ватман № 541, тщательно промывают осадок холодным промывным раствором фосфата аммония и три раза 5%-ным раствором нитрата аммония.

Переносят фильтр с осадком во взвешенную небольшую платиновую чашку, высушивают, обугливают, прокаливают 30 мин при 1000 °С, охлаждают и взвешивают.

Примечание. Такую навеску берут при содержании циркония 5—10%. При большем содержании циркония навеску пропорционально уменьшают.

Фотометрический метод

Реактивы

Стандартный раствор циркония. Помещают 0,1 г циркония высокой чистоты в небольшую платиновую чашку, вводят приблизительно 5 мл воды, затем фтористоводородную кислоту по каплям до тех пор, пока металлы не растворятся. Окисляют раствор небольшим количеством концентрированной азотной кислоты, добавляя ее по каплям, кипятят на медленном огне для отгонки окислов азота и охлаждают. Приливают 10 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и продолжают выпаривать еще 10 мин, затем охлаждают. Добавляют около 20 мл воды, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, вводят 20 мл концентрированной серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до метки. Разбавляют 5 мл этого раствора водой до 500 мл.

В 1 мл раствора содержится 10 мкг циркония.

Стандартный раствор гафния. Помещают 0,2 г гафния высокой чистоты в небольшую платиновую чашку и продолжают приготовление раствора так же, как предыдущего.

В 1 мл раствора содержится 20 мкг гафния.

Три-*n*-октилфосфиноксид (ТОФО), 0,1 М раствор. Растворяют 1,93 г три-*n*-октилфосфиноксида в 50 мл циклогексана.

Этот раствор должен быть свежеприготовленным (его хватает на 10 определений).

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,05%-ный раствор. Растворяют 10 мг катехинового фиолетового в 20 мл абсолютного этилового спирта.

Этот раствор должен быть свежеприготовленным (его хватает на 12 определений).

Построение калибровочного графика. В шесть конических колб емкостью 100 мл с патрубками В24 наливают 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 мл стандартного раствора циркония (гафния).

Добавляют во все колбы и в колбу для холостого опыта по 11 мл концентрированной азотной кислоты, разбавляют водой до 25 мл, добавляют по 5,0 мл 0,1 М раствора ТОФО, закрывают колбы и встряхивают 15 мин на вибраторе. Переносят растворы в мерные цилиндры емкостью 25 мл и дают органической и водной фазам разделиться.

Переносят по 1,0 мл органического (верхнего) слоя в сухие мерные колбы емкостью 25 мл, добавляют по 10 мл этилового спирта, по 1,5 мл 0,05%-ного раствора пирокатехинового фиолетового и по 5 мл пиридина. Разбавляют растворы до метки этиловым спиртом, дают растворам постоять 5 мин и определяют оптические плотности при длине волны 655 нм в кюветках с толщиной слоя 2 см. По результатам измерений строят калибровочный график.

Ход определения. *Определение малых количеств циркония и гафния.* Параллельно с анализом каждой партии образцов проводят холостой опыт.

Навеску пробы (при содержании циркония 0,002—0,1% и гафния — 0,004—0,2% берут навеску 0,1 г, при содержании циркония 0,1—0,2% и гафния — 0,2—0,4% навеска образца будет 0,05 г) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл с патрубком В24, добавляют 2,0 г гидросульфата калия и 5 капель концентрированной серной кислоты (около 0,3 мл), нагревают на горелке Мекера до образования плава и охлаждают плав. Приливают 11 мл концентрированной азотной кислоты, 14 мл воды, медленно нагревают до растворения застывшей массы и охлаждают раствор; ниобиевая кислота осаждается на этой стадии анализа, но осадок не мешают.

Добавляют 5,0 мл 0,1 М раствора ТОФО, закрывают колбу, встряхивают 15 мин на вибраторе. Переносят содержимое колбы в мерный цилиндр и дают органической и водной фазам разделиться (см. примечание 1). Переносят 1,0 мл (см. примечание 2) органического (верхнего) слоя в сухую мерную колбу емкостью 25 мл и продолжают, как при построении калибровочного графика.

Вносят поправку на холостой опыт и определяют содержание циркония (или гафния) по калибровочному графику.

Определение больших количеств циркония и гафния. В зависимости от содержания циркония или гафния соблюдаются следующие условия:

Содержание, %	0,2—1,0	1,0—2,0	2,0—4,0
циркония	0,2—1,0	1,0—2,0	2,0—4,0
гафния	0,4—2,0	2,0—4,0	—
Навеска, г	0,1	0,05	0,05
Аликвотная часть, мл	10	10	5
Объем концентрированной азотной кислоты, мл	10	10	10,5

Навеску пробы помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 2,0 г гидросульфата калия, 5 капель концентрированной серной кислоты (около 0,3 мл), нагревают медленно на горелке Мекера до образования плава, затем охлаждают плав. Приливают 20 мл азотной кислоты (1 : 1), медленно нагревают до растворения застывшей массы, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой.

Переносят аликвотную часть в коническую колбу емкостью 100 мл с патрубком В24, вводят концентрированную азотную кислоту и разбавляют раствор до объема 25 мл. Добавляют 5,0 мл 0,1 М раствора ТОФО и продолжают анализ, как описано в предыдущей методике.

Примечания. 1. При анализе проб, содержащих более 0,5% ванадия, 0,2% железа или 0,05% титана, органический экстракт промывают 7 н. азотной кислотой. Для этого около 4 мл органического экстракта переносят из мерного цилиндра в коническую колбу емкостью 100 мл с патрубком В24, содержащую 25 мл 7 н. азотной кислоты. Закрывают колбу и перемешивают содержимое встряхиванием на вибраторе в течение 15 мин. Переносят содержимое колбы в мерный цилиндр емкостью 25 мл и дают органической и водной фазам

разделиться. Переносят 1,0 мл (см. примечание 2) органического (верхнего) слоя в сухую мерную колбу емкостью 25 мл и продолжают, как при построении калибровочного графика.

2. При содержании $2 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-2}\%$ циркония или $4 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$ гафния берут аликвотную часть 2 мл.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НИОБИЯ

Спектральным методом в принципе не отличающимся от метода, предназначенного для определения примесей в цирконии, описанного на стр. 172, определяют алюминий, хром, гафний, железо, магний, марганец, молибден, никель, кремний, тантал, титан, вольфрам, ванадий и цирконий. Чувствительность при определении многих примесей достаточно высокая, что позволяет расширить область применения метода, если есть возможность приготовить шкалу эталонов.

При использовании рекомендованного спектрального метода чувствительность определения некоторых примесей близка к допустимым пределам. Поэтому полученные данные необходимо проверять другими методами.

Бор, кадмий, свинец и олово определяют методом, аналогичным методу определения бора, кадмия и свинца в цирконии (см. стр. 175), но следует учитывать, что Nb_2O_5 более летуча, чем ZrO_2 .

Определение примесей в ниобии с предварительным окислением пробы

Аппаратура и материалы описаны на стр. 172.

Эталон

По возможности используют пробы известного состава. Можно также готовить эталонные смеси.

Эталон кремния. Смесь окислов А. К 0,7 г спектрально-чистой пятиоксида ниобия, прокаленной при 900 °С, добавляют 16 мг прокаленной двуоксида кремния, тщательно растирают в ступке из карбида вольфрама и перемешивают. Смесь хранят в полиэтиленовом сосуде.

Э т а л о н 1. Смешивают 0,01 г смеси А с 0,99 г Nb_2O_5 .

Э т а л о н 2. Смешивают 0,50 г эталона 1 с 0,5 г Nb_2O_5 .

Другие эталоны.

Р а с т в о р А. Растворяют 50 мг гафния в 2 мл борофтористоводородной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л.

Р а с т в о р Б. Растворяют 62,5 мг молибдена в 10 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот (1 : 1) и разбавляют водой до объема 250 мл.

Р а с т в о р В. Растворяют 62,5 мг тантала в 10 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот (1 : 1) и разбавляют водой до объема 250 мл.

Р а с т в о р Г. Растворяют 62,5 мг титана в 2 мл борофтористоводородной кислоты и разбавляют водой до объема 250 мл.

Р а с т в о р Д. Растворяют 62,5 мг ванадия в 10 мл царской водки и разбавляют водой до объема 250 мл.

Р а с т в о р Е. Растворяют 62,5 мг вольфрама в 10 мл смеси фтористоводородной и азотной кислот (1 : 1) и разбавляют водой до объема 250 мл.

Р а с т в о р Ж. Растворяют 62,5 мг циркония в 2 мл борофтористоводородной кислоты и разбавляют водой до объема 250 мл.

Раствор 3. Растворяют по 75 мг алюминия, хрома, железа, магния и никеля и 20 мг марганца в 5 мл серной кислоты (1 : 3) и 2 мл фтористоводородной кислоты и разбавляют водой до 1000 мл.

В четыре небольшие платиновые чашки помещают по 1,43 г спектрально-чистой пентаоксида ниобия, нагревают на горячей плитке, добавляют из микробюретки растворы (в мл), указанные ниже, и выпаривают досуха:

Растворы	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
Чашки								
Первая	2	1	1	1	1	1	1	—
Вторая	4	2	2	2	2	2	2	—
Третья	—	—	—	—	—	—	—	1
Четвертая	—	—	—	—	—	—	—	2

Ход определения. Отбор и окисление пробы. Окисляют около 0,1 г металлической стружки при 850 °С в электрической муфельной печи, как описано на стр. 173.

Подготовка проб и электродов. Смешивают 5 мг окиси ниобия со смолой на конце графитового стержня и высушивают 1 ч при 130 °С (см. стр. 174).

Приготавливают электроды, затачивая их на конус под углом 90°.

Съемка спектра. Снимают спектры без предварительного обжига при следующих условиях:

Емкость, мкф	250
Полярность образца	Отрицательная
Ширина щели, мм	0,017
Зазор, мм	4
Экспозиция, сек	60

Таблица 11. Определение примесей в ниобии с предварительным окислением пробы

Элемент	Условия возбуждения (см. стр. 206)	Контрольные линии, Å	Чувствительность, %
Al	2	3961,5	$2 \cdot 10^{-3}$
Cr	1	2677,2	$2 \cdot 10^{-3}$
	2	2835,6	$2 \cdot 10^{-3}$
Hf	1	2641,4	$2 \cdot 10^{-2}$
Fe	1	2382,0	$5 \cdot 10^{-3}$
Mg	2	2795,5	$< 1 \cdot 10^{-3}$
Mn	2	2794,8	$1 \cdot 10^{-3}$
Mo	2	2816,2	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Ni	2	3414,8	$2 \cdot 10^{-3}$
Si	1	2516,1	$2 \cdot 10^{-3}$
Ta	1	2684,3	$5 \cdot 10^{-2}$
Ti	2	3078,7	$1 \cdot 10^{-2}$
W	2	2831,4	$5 \cdot 10^{-2}$
V	1	2688,0	$5 \cdot 10^{-3}$
Zr	2	3392,0	$5 \cdot 10^{-2}$

Дополнительные параметры приведены ниже:

Условия возбуждения	1	2
Сопротивление, ом	2	10
Индуктивность, мкн	0,13	0,06
Длина волны, Å	2300—3100	2650—4200
Расстояние от источника до щели, см	30	38
Фильтр	—	Трехступенчатый, плотность по ступеням 0; 0,2 и 0,4

Оценка спектров. Сравнивают плотности линий (табл. 11) в спектре пробы с эталонными спектрами и оценивают концентрацию каждого определяемого элемента (см. стр. 170).

Воспроизводимость метода такая же, как при определении примесей в цирконии (см. стр. 171).

Определение бора, кадмия, свинца и олова в ниобии с применением испаряющегося носителя

Аналогичная методика описана для определения бора, кадмия и свинца в цирконии (см. стр. 175).

Рекомендуются следующие условия работы:

Сила тока, а	7
Полярность образца	Положительная
Ширина щели, мм	0,017
Фильтр	Двухступенчатый, плотность по ступеням 0 и 0,2
Расстояние от источника до щели, см	30
Зазор, мм	4
Экспозиция, сек	20

Оценка спектров. Сравнивают линии (табл. 12) в спектре пробы с эталонными спектрами и оценивают концентрацию каждого определяемого элемента.

Таблица 12. Определение примесей в ниобии с применением испаряющегося носителя

Элемент	Линия, Å	Чувствительность, %
B	2497,7	$5 \cdot 10^{-4}$
Cd	2288,0	$5 \cdot 10^{-4}$
Pb	2833,1	$10 \cdot 10^{-4}$
Sn	2429,5	$10 \cdot 10^{-4}$

Большинство методик для анализа ниобия и его сплавов можно было бы, несомненно, с небольшими изменениями применять для анализа танталсодержащих материалов. Однако в настоящее время нет достаточного опыта, чтобы подтвердить это предположение.

Тантал, подобно ниобию, быстро растворяется в смеси фтористоводородной и азотной кислот и, если проба тонко измельчена, — в смеси гидросульфата (или пиросульфата) калия и серной кислоты.

Пятиокись тантала можно анализировать спектральным методом с испаряющимся носителем; для определения примесей в тантале можно применять спектральный метод¹⁶⁴.

УГЛЕРОД

Углерод можно определять по методике, описанной на стр. 191.

ЖЕЛЕЗО

Методики, предложенные для определения железа в ниобии (см. стр. 193 и 194), применимы для анализа тантала при условии, что цитрат аммония заменяют цитратом натрия (см. стр. 194).

МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Метод, описанный на стр. 196, может быть также применен для определения молибдена и вольфрама, если содержание в тантале каждого элемента составляет $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ %. Для большего количества молибдена и вольфрама применяют методы, описанные на стр. 195 и 200. Пробу растворяют в смеси 5 мл фтористоводородной и 0,5 мл азотной кислот и осторожно нагревают для ускорения растворения. Добавляют 3 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают раствор досуха и сплавляют остаток с гидросульфатом калия (в присутствии серной кислоты, когда определяют молибден) и продолжают, как описано в методиках на стр. 194, 195 или 200. Когда применяют мето-

дику, описанную на стр. 195, добавляют 0,5 мл фтористоводородной кислоты в охлажденный плавл, затем 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают до растворения пробы.

АЗОТ

Азот может быть определен, как описано на стр. 198. В отличие от ниобия тантал быстрее растворяется в смеси кислот с перекисью водорода (см. примечание 2 на стр. 198).

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Оба элемента могут быть определены методом вакуумного плавления (см. стр. 198). При определении кислорода температуру платиновой ванны повышают до 2000 °С. Для анализа десяти образцов тантала по 0,2 г требуется 25 г платины.

Если нужно определять только водород или если содержание водорода меньше $2 \cdot 10^{-3}$ %, рекомендуется применять вакуумный метод (см. стр. 192).

ЦИРКОНИЙ

Фотометрический метод определения циркония (или гафния) в ниобии и ниобиевых сплавах (см. стр. 203) может быть применен для анализа тантала при условии, что цирконий (или гафний) сначала отделяют следующим образом.

Помещают пробу (см. стр. 204) в небольшую платиновую чашку (см. примечание), добавляют 2,5 мл раствора сульфата магния, приготовленного растворением 0,1 г магния в 25 мл серной кислоты (1 : 4), и выпаривают раствор досуха.

Ставят чашку в муфельную печь на 1 ч при 700 °С, чтобы окислить тантал и охлаждают расплав. Добавляют 2 г карбоната калия и осторожно нагревают на горелке Мекера до тех пор, пока окись не расплавится полностью. Приливают около 20 мл воды, медленно нагревают, чтобы растворить растворимые соли, вводят небольшое количество фильтровальной бумажной массы и дают раствору постоять приблизительно 1 ч. Фильтруют раствор через фильтр из бумаги ватман № 540 и промывают осадок водой. Переносят бумагу и осадок в исходную платиновую чашку, высушивают, обугливают, прокалывают с обычными предосторожностями и охлаждают. Добавляют 2,0 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до расплавления осадка и охлаждают. Вводят 11 мл концентрированной азотной кислоты и 4 мл воды, нагревают до растворения плава и охлаждают.

Переносят раствор в коническую колбу емкостью 100 мл с патрубком В24, ополаскивают платиновую чашку 10 мл воды и сливают промывную воду в коническую колбу.

Если содержание циркония меньше 0,2% (или содержание гафния меньше 0,4%), приливают 5,0 мл 0,1 М раствора ТОФО и продолжают анализ, как описано на стр. 204.

При содержании циркония более 0,2% (или содержании гафния более 0,4%) переносят раствор из конической колбы в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки водой и продолжают, как описано в методике на стр. 204.

Примечание. При содержании циркония менее $2 \cdot 10^{-2}\%$ и гафния — менее $4 \cdot 10^{-2}\%$ берут навеску пробы 0,5 г, сплавляют с 10 г карбоната калия и экстрагируют приблизительно 100 мл воды.

Вольфрам быстро растворяется в смеси фтористоводородной и азотной кислот. Тонко измельченный металл можно также сплавлять с гидросульфатом (или пиросульфатом) калия или с карбонатом натрия; иногда окисляют тонко измельченный металл на воздухе приблизительно при 800 °С, а затем сплавляют.

Вольфрамовые соли гидролизуются в растворе и образуют осадки вольфрамовой кислоты, но это можно предотвратить, используя тартрат, цитрат или оксалат в качестве комплексообразующих агентов; в кислых растворах вольфрам образует более устойчивый комплекс с оксалатом, чем с тартратом или цитратом.

БОР

Фотометрический метод (см. стр. 124) может быть успешно применен для определения 0,005—2% бора в вольфраме, если навеска образца вдвое меньше, чем указано в методике на стр. 124, и методика изменена следующим образом.

Навеску тонко измельченной пробы помещают в небольшой платиновый тигель, прибавляют 5 г карбоната натрия и нагревают на горелке Мекера до образования плава.

Переносят тигель с охлажденным плавом в кварцевый стакан емкостью 250 мл, добавляют 40 мл воды, медленно нагревают раствор до 80 °С до растворения плава и охлаждают. Добавляют очень медленно 40 мл серной кислоты (1 : 1), выпаривают раствор приблизительно до 40 мл, охлаждают, переносят в сухую мерную колбу, разбавляют до метки водой, переносят 0,5 мл в сухую мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют 3,0 мл 0,125%-ного раствора куркумина и продолжают анализ, как описано на стр. 124 для построения калибровочного графика.

Содержание бора в пробе определяют по соответствующему калибровочному графику.

УГЛЕРОД

Углерод может быть определен методом, описанным в главе IV «Ниобий и его сплавы» (см. стр. 191).

ВОДОРОД

Водород определяют вакуумным методом, описанным на стр. 47. Если содержание водорода меньше $1 \cdot 10^{-3}\%$, берут навеску 0,5 г и анализируют выделенный газ, как описано на стр. 49.

Определение водорода может быть совмещено с определением кислорода методом вакуумного плавления (см. стр. 76).

ЖЕЛЕЗО

Фотометрический метод (см. стр. 193) можно применять для анализа вольфрама при условии, что будут внесены следующие изменения.

Тонко измельченную пробу (см. примечание) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г пиросульфата калия, сильно нагревают на горелке Мекера до образования плава и охлаждают. Экстрагируют плав 25 мл 50%-ного раствора винной кислоты. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой почти до метки, охлаждают, разбавляют водой до метки и продолжают анализ, как описано на стр. 193.

Содержание железа находят по калибровочному графику.

Примечание. При содержании железа менее $2 \cdot 10^{-2}\%$ берут навеску 0,5 г.

МОЛИБДЕН

Фотометрический метод используют для определения $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$ молибдена; при большем содержании молибдена берут пропорционально меньшие навески пробы.

Метод включает предварительное отделение молибдена осаждением его сероводородом из виннокислого раствора с применением сульфида сурьмы в качестве носителя для сульфида молибдена. Заключают определение, как описано на стр. 196.

Фотометрический метод

Реактивы

Хлорид сурьмы, раствор. Растворяют 1 г хлорида сурьмы (III) в 100 мл соляной кислоты (1 : 2), медленно нагревая для ускорения растворения, и охлаждают раствор. Добавляют по каплям насыщенный раствор бромата калия до выделения брома, и кипятят для удаления избытка брома.

Приготовление остальных реактивов описано на стр. 196.

Построение калибровочного графика. График строят, как описано на стр. 196, но добавляют 15 мл серной кислоты (1 : 2) вместо раствора ионобы.

Ход определения. Навеску тонко измельченной пробы 0,5 г помещают в платиновый тигель, добавляют 5 г карбоната натрия и нагревают на горелке Мекера до получения чистого плава, затем охлаждают. Переносят тигель в кварцевый стакан емкостью 250 мл, вводят 25 мл воды и медленно нагревают приблизительно до 80°C для растворения плава. Добавляют небольшое количество фильтробумажной массы и фильтруют раствор через бумагу ватман № 540; промывают горячей водой и выбрасывают бумажную массу с осад-

ком. Приливают к раствору 10 мл 50%-ного раствора винной кислоты, 10 мл концентрированной соляной кислоты и около 0,3 мл раствора хлорида сурьмы.

Пропускают сильный ток сероводорода через холодный раствор приблизительно 10 мин, нагревают почти до кипения и продолжают пропускать сероводород через горячий раствор 2 мин. Снимают колбу с плитки и продолжают медленно пропускать сероводород еще 10 мин. Спустя 2 ч фильтруют раствор через бумагу ватман № 41 и промывают осадок четыре раза соляной кислотой (1 : 9), насыщенной сероводородом, и один раз водой.

Переносят фильтр с осадком в исходный химический стакан, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают. Добавляют еще 5 мл концентрированной азотной кислоты, снова выпаривают до появления паров серной кислоты для полного разложения органических веществ и охлаждают.

Переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл с серной кислотой (1 : 2) и разбавляют этой же кислотой до метки. Переносят 15 мл раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 15 мл соляной кислоты (1 : 2) и продолжают, как при построении калибровочного графика (см. стр. 196).

Содержание молибдена находят по калибровочному графику.

НИКЕЛЬ

Для анализа вольфрамовых сплавов применяют весовой (см. стр. 70) и объемный (см. стр. 71) методы со следующими изменениями.

Навеску пробы 0,5 г (см. примечание) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют 10 г пиросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до образования плава и охлаждают. Приливают 30 мл 50%-ного раствора винной кислоты, нагревают раствор, чтобы растворить растворимые соли, разбавляют водой приблизительно до 150 мл и охлаждают. Вводят раствор аммиака до нейтральной среды по лакмусовой бумаге, затем еще 2 мл раствора аммиака и подогревают приблизительно до 60°C .

Продолжают анализ, как описано на стр. 70 или 71.

Примечание. Такую навеску берут при содержании никеля 2—5% (весовой метод) и 0,5—2,5% (объемный метод).

Если содержание никеля ниже 0,5%, можно применять фотометрический метод (см. стр. 71, 143) со следующими изменениями.

Навеску пробы 0,4 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г пиросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения плава и охлаждают. Приливают 20 мл 50%-ного раствора винной кислоты, нагревают для растворения растворимых солей, охлаждают и переносят в пробирку центрифуги. Вводят рас-

твор аммиака до нейтральной среды по лакмусовой бумаге, центрифугируют до получения прозрачного раствора, переносят прозрачный раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Переносят 25 мл раствора в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл раствора аммиака, охлаждают, добавляют 5 мл воды, насыщенной бромом, и через 5 мин еще 2 мл бромированного раствора диметилглиоксима. Разбавляют раствор до метки водой и продолжают анализ, как описано на стр. 71.

Содержание никеля определяют по калибровочному графику (см. стр. 71).

АЗОТ

Объемный (см. стр. 73) и фотометрический (см. стр. 75) методы применимы для анализа вольфрама, но в методики вносят некоторые изменения.

Навеску тонко измельченной пробы 0,4 г (см. примечание) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 5 г пиросульфата калия и около 10 капель концентрированной серной кислоты, сильно нагревают до полного расплавления образца и охлаждают. Разбавляют раствор приблизительно 10 мл воды, осторожно кипятят на медленном огне для разложения плава, переносят содержимое колбы в колбу Кьельдаля с 20 мл 35%-ного раствора едкого натра и продолжают анализ, как описано на стр. 73 или 75.

Примечание. Если содержание азота меньше $5 \cdot 10^{-3}\%$, берут навеску 0,8 г и увеличивают количество пиросульфата до 10 г.

КИСЛОРОД И ВОДОРОД

Оба элемента могут быть определены методом вакуумного плавления (см. стр. 76), если при определении кислорода температура платиновой ванны будет поднята до 2000 °С.

Содержание кислорода в вольфраме высокой чистоты часто ниже $1 \cdot 10^{-3}\%$; для определения столь низкого содержания кислорода рекомендуются навеска пробы 0,2 г и 25 г платины. Предпочтительнее применять более чувствительный метод анализа, например газовую хроматографию.

Если необходимо определить только водород или если содержание водорода меньше $2 \cdot 10^{-3}\%$, рекомендуется применять вакуумный метод (см. стр. 192).

ФОСФОР

Фотометрический метод (см. стр. 85) определения фосфора в титане может быть применен и для анализа этого элемента в вольфраме, но со следующими изменениями.

Навеску пробы 1 г помещают в небольшую платиновую чашку, добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты, затем по каплям 0,5 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают для ускорения растворения и охлаждают раствор. Приливают 10 мл серной кислоты

(1 : 1), выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают и разбавляют водой приблизительно до 50 мл. Нагревают раствор до кипения, что способствует гидролизу вольфрамовой кислоты, охлаждают, переносят раствор с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Дают осесть осадку вольфрамовой кислоты и отфильтровывают около 40 мл раствора через сухую бумагу ватман № 542 в сухой стакан.

Переносят 25 мл фильтрата в стакан емкостью 100 мл, вводят 10 мл серной кислоты (1 : 9), нагревают раствор до кипения, добавляют 2 мл 0,5%-ного раствора перманганата калия и кипятят 1 мин. Восстанавливают избыток перманганата 3%-ным раствором нитрата натрия, приливаемого по каплям, и охлаждают. Переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл, вводят 10 мл 10%-ного раствора тартрата аммония и разбавляют водой до метки. Добавляют 5,0 мл 0,25%-ного раствора ванадата аммония, затем 5,0 мл 20%-ного раствора молибдата аммония, дают постоять 15 мин и продолжают анализ, как описано на стр. 85 при построении калибровочного графика.

ТИТАН

Эта методика сходна с методиками, приведенными на стр. 158 и 199.

Гидролиз вольфрамовой кислоты предотвращается образованием комплекса вольфрама с ионами оксалата.

Методика предназначена в основном для определения 0,01—0,5% титана; уменьшив навеску пробы, можно определять большие содержания титана.

Фотометрический метод

Реактивы и построение калибровочного графика описаны на стр. 199.

Ход определения. Параллельно с анализом каждой партии образцов проводят холостой опыт с реактивами.

Навеску тонко измельченной пробы 0,25 г помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, добавляют 10 г пиросульфата калия, нагревают на горелке Мекера до получения плава и охлаждают. Приливают 5 мл концентрированной серной кислоты, нагревают до растворения плава, охлаждают, вводят 2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. Продолжают выпаривать еще 10 мин и охлаждают. Добавляют 50 мл 5%-ного раствора оксалата аммония, встряхивают колбу, чтобы растворились все образовавшиеся кристаллы, охлаждают, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Приливают 1,0 мл перекиси водорода (100 объема. %) и измеряют оптическую плотность при длине волны 430 нм в кювете с толщиной слоя 4 см.

Содержание титана определяют по калибровочному графику.

ЦИРКОНИЙ (ИЛИ ГАФНИЙ)

Методика (см. стр. 203) для определения циркония (или гафния) в ниобии и ниобиевых сплавах может быть применена для анализа вольфрама при условии, что цирконий (или гафний) сначала отделяется следующим образом.

Навеску тонко измельченной пробы (см. стр. 204) помещают в небольшую платиновую чашку (см. примечание на стр. 204), добавляют приблизительно 5 мл воды, 5 мл фтористоводородной кислоты, затем по каплям около 1 мл концентрированной азотной кислоты. Когда образец растворится, охлаждают раствор, приливают 2 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают до появления паров серной кислоты, продолжают выпаривать еще 10 мин и охлаждают. Вводят 10 мл воды, 2,5 мл раствора сульфата магния, приготовленного растворением 0,1 г магния в 25 мл серной кислоты (1 : 4), и 10 мл 50%-ного раствора едкого натра. Помещивают до тех пор, пока окись вольфрама не растворится, добавляют небольшое количество фильтровальной массы и дают раствору постоять 1 ч.

Отфильтровывают осадок через бумагу ватман № 540, промывают водой и отбрасывают фильтрат. Переносят фильтр и осадок в исходную платиновую чашку, сушат, обугливают и прокаливают. Добавляют 2 г гидросульфата калия, нагревают на горелке Меккера до образования чистого плава и охлаждают. Добавляют 11 мл концентрированной азотной кислоты, 4 мл воды, осторожно нагревают до растворения плава и охлаждают. Переносят раствор в коническую колбу емкостью 100 мл, ополаскивают чашку 10 мл воды и добавляют к раствору. Если содержание Zr меньше 0,2% (Hg меньше 0,4%), добавляют 5 мл 0,1 M раствора ТОФО и продолжают как описано на стр. 204. Если содержание Zr больше 0,2% (Hg больше 0,4%), переносят раствор из конической колбы в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и продолжают анализ по второй методике (см. стр. 204).

Примечание. Если содержание Zr меньше 0,02% (Hg меньше 0,04%), берут навеску 0,5 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Elwell W. T., Wood D. F., Review, Analytical Chemistry of Titanium and Zirconium, Metals Industry, 97, 23, 51, 67 (1960).
2. Codell M., Analytical Chemistry of Titanium Metals and Compounds, Interscience, New York, 1959, p. 376.
3. Milner G. W., Edwards J. W., Review, The Analytical Chemistry of Zirconium, Analyst, 85, 86 (1960).
4. Elwell W. T., Wood D. F., Review, Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum, Anal. Chim. Acta, 26, 1 (1962).
5. British Standard 1991, Part 1, 1954; Part 2, 1961 and British Standard 2474, 1954.
6. Handbook for Chemical Society Authors, Special Publication № 14, The Chemical Society, London, 1960.
7. Furnan N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, 6th Ed., v. 1, p. 48, Van Nostrand, New York, 1962.
8. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F. et al., Applied Inorganic Analysis, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1953, p. 119.
9. Luke C. L., Braun K. C., Anal. Chem., 24, 1120 (1952).
10. Milner G. W. S., Woodhead J. L., Analyst, 79, 363 (1954).
11. Körkl J., Pribil R., Chem. Anal., 45, 102 (1956).
12. Hayes M. R., Metcalfe, Analyst., 87, 956 (1962).
13. Hayes M. R., Metcalfe, Analyst., 88, 471 (1963).
14. Elwell W. T., Wood D. F., Analyst, 88, 475 (1963).
15. Spicer G. S., Strickland J. D. H., Anal. Chim. Acta, 18, 523 (1958).
16. Read E. B., Lawler H. M. et al., U. S. Atomic Energy Commission, Oak Ridge, MIT-1110 (1953).
17. Kolthoff I. M., Sandell E. B., Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3rd Ed., Macmillan, New York (1952), p. 337.
18. Codell M., Norwitz G. et al., Anal. Chim. Acta, 15, 218 (1956).
19. Elwell W. T., Wood D. F., Analyst, 79, 769 (1957).
20. Wood D. F., Williams M., Metallurgia, 58, 47 (1958).
21. Still J. E., Dauncey L. A. et al., Analyst, 79, 4 (1954).
22. Smiley W. G., Anal. Chem., 27, 1098 (1955).
23. Price D., Coe F. R., Analyst, 84, 55 (1959).
24. Bradbury J. H., Trans. Farad. Soc., 49, 304 (1953).
25. Samson S., Anal. Chim. Acta, 13, 473 (1955).
26. Sandell E. B., Colorimetric Determination of Traces of Metals, 3rd Ed., Interscience, New York (1959), p. 388.
27. Bose H., Anal. Chim. Acta, 10, 201 (1954).
28. Rowland G. P., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 11, 442 (1939).
29. Luke C. L., Anal. Chem., 30, 359 (1958).
30. Wood D. F., Clark R. T., Talanta, 2, 1 (1959).

31. McNaught K. J., *Analyst*, **67**, 97 (1942).
32. Marston H. R., Dewey D. W., *Austral. J. Exp. Biol. Med. Sci.*, **18**, 343 (1940).
33. Rooney R. C., *Metallurgia*, **62**, 175 (1960).
34. Boyland E., *Analyst*, **71**, 230 (1940).
35. Wood D. F., Clark R. T., *Analyst*, **83**, 509 (1958).
36. Nilsson G., *Acta Chem. Scand.*, **4**, 205 (1950).
37. Wetlesen C. U., Gran G., *Svensk Papperstidn.*, **55**, 212 (1954).
38. Williams T. R., Morgan R. R. T., *Chem. a. Ind.*, **16**, 461 (1954).
39. Haywood L. J. A., Sutcliffe P., *Analyst*, **81**, 651 (1956).
40. Somers E., Garroway J. L., *Chem. a. Ind.*, **13**, 395 (1957).
41. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 444.
42. Claassen A., Bastings L., *Z. anal. Chem.*, **153**(1), 30 (1956).
43. Sedivec V., Vasak V., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **15**, 260 (1950).
44. Furman N. H., *Standard Methods of Chemical Analysis*, 6th Ed., v. 1, Van Nostrand, New York, 1962, p. 402.
45. Smith D. P., *Hydrogen in Metals*, University of Chicago Press, 1948.
46. Gibb F., Kruschwitz H., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5365 (1950).
47. McQuillan A., *J. Inst. Metals*, **249**, 78 (1950).
48. Holm V. C. F., Thompson J. G., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **26**, 245 (1941).
49. Ransley C. E., Talbot D. E. J., *J. Inst. Metals*, **3**, 1704 (1956).
50. Young R. K., Cleaves D. W., *Anal. Chem.*, **28**, 372 (1956).
51. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 542.
52. Srank H. W., Mellon M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 7 (1938).
53. Leussing D. L., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3904 (1953).
54. Leussing D. L., Newman L., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 552 (1956).
55. Elwell W. T., Gidley J. A. F., *Atomic-Absorption Spectrophotometry*, p. 67, Pergamon, Oxford (1961).
56. Bacon A., *Royal Aircraft Est. Technical Note No 177* (1953).
57. Challis H. J. G., Wood D. F., *Analyst*, **79**, 762 (1954).
58. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 591.
59. Pieters H. A. J., Hanssen W. J. et al., *Anal. Chim. Acta*, **2**, 241 (1948).
60. Corbett J. A., *Analyst*, **83**, 53 (1958).
61. *British Standard 1121*; Part 16: 1949.
62. Corbett J. A., *Analyst*, **75**, 475 (1950).
63. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 608.
64. Nydahl F., *Anal. Chim. Acta*, **3**, 144 (1949).
65. Fischer K., *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
66. Almy E. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 392 (1940).
67. *British Standard 2511*, 1954.
68. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of traces of Metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 644.
69. Grimaldi F. S., Wells R. C., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **15**, 315 (1943).
70. Kapron M., Hehman P. L., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **17**, 573 (1945).
71. Knowles H. B., *Bur. Stand. J. Res.*, **9**, 1 (1932).
72. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F. et al., *Applied Inorganic Analysis*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1953, p. 310.
73. Brinton P. H., Stoppel A. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 2454 (1924).
74. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1953, p. 408.
75. Harris W. F., Sweet T. R., *Anal. Chem.*, **24**, 1062 (1952).
76. Rollet A., *Compt. rend.*, **183**, 212 (1926).
77. Vaughan E. J., *Further Advances in the Use of the Spekter-photoelectric absorptiometer*, Royal Institute of Chemistry, London, 1942.
78. Haar K. Ter, Westerveld W., *Rec. trav. chim.*, **67**, 71 (1948).
79. Johnson A. H., Green J. R., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **2**, 2 (1930).
80. Колтьоф И. М., Сендэл Е. В., *Количественный анализ*, Госхимиздат, 1948, стр. 581.
81. Riley J. P., *Anal. Chim. Acta*, **9**, 575 (1953).
82. Crowther A. B., Large R. S., *Analyst*, **81**, 64 (1956).
83. Gregory J. N., Mapper D. et al., *Analyst*, **78**, 414 (1953).
84. Booth E., Bryant F. J. et al., *Analyst*, **82**, 50 (1957).
85. Elwell W. T., *The determination of oxygen in Metals; Review*, in Symposium on the Determination of Gases in Metals, Iron and Steel Institute Special Report, No 68, 19 (1960).
86. Wood D. F., Oliver J. A., *Analyst*, **84**, 436 (1959).
87. Elwell W. T., Peake D. M., *Analyst*, **82**, 734 (1957).
88. Misson B., *Chem-Ztg.*, **32**, 633 (1908).
89. Murray W. M., Ashley S. E. Q., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **10**, 1 (1938).
90. Elwell W. T., Wilson H. N., *Analyst*, **81**, 136 (1956).
91. Elwell W. T., Wilson H. N., *Analyst*, **82**, 453 (1957).
92. *Methods of Analysis Committee of B. I. S. R. A., J. Iron Steel Inst.*, **165**, 430 (1950).
93. Vaughan E. J., *Further Advances in the Use of the Spekter-photoelectric absorptiometer*, Royal Institute of Chemistry, London, 1942.
94. Minster J. T., *Analyst*, **71**, 428 (1946).
95. Woods J. T., Mellon M. G., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **13**, 760 (1941).
96. Bunting W. E., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **16**, 612 (1944).
97. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2nd Ed., John Wiley, New York, 1953, p. 208.
98. Elwell W. T., Cidley J. A. F., *Atomic Absorption Spectrophotometry*, p. 87, Pergamon, Oxford, 1961.
99. Dean J. A., *Flame Photometry*, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 160.
100. Barker H. H., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1625 (1928).
101. Barker H. H., Kolthoff I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 3233 (1929).
102. Jones J. T., *J. Soc. Glass Technology*, **31**, 228 (1947).
103. Sandell E. B., *Colorimetric Determination of Traces of metals*, 3rd Ed., Interscience, New York, 1959, p. 915.
104. Furman N. H., *Standard methods of Chemical Analysis*, 6th Ed., v. 1, Van Nostrand, New York, 1962.
105. Hallett R. L., *J. Soc. Chem. Ind.*, **35**, 1087 (1916).
106. O'kell F. L., Lumsden J., *Analyst*, **60**, 803 (1935).
107. Evans B. S., Higgss D. J., *Analyst*, **69**, 201 (1944).
108. Challis H. J. G., Jones J. T., *Analyst*, **82**, 658 (1957).
109. Wood D. F., Clark R. T., *Analyst*, **82**, 624 (1957).
110. Schaeppi Y., Treedwell W. D., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 577 (1948).
111. Бабко А. К., Волкова А. И., *ЖОХ*, **21**, 1949 (1951).
112. Neal W. T. L., *Analyst*, **79**, 403 (1954).
113. Thompson J. M., *Anal. Chem.*, **24**, 1632 (1952).
114. Gentry C. H. R., Sherrington L. G., *Analyst*, **73**, 57 (1948).
115. Wood D. F., Clark R. T., *Analyst*, **83**, 326 (1958).
116. Bacon A., *Royal Aircraft Establishment, Farnborough. Technical Note No Met. 119* (1950)*.
117. Short H. G., *Analyst*, **76**, 710 (1951).
118. Bagshawe B., Trueman R. J., *Analyst*, **72**, 189 (1947).

* Unpublished Ministry of Supply Report, included by permission of the Controller H. M. Stationery Office. Crown copyright reserved.

119. Philips M., Stahl. u. Eisen, 27, 1164 (1907).
120. Walters H. E., J. Am. Chem. Soc., 27, 1550 (1905).
121. British Standard 1121, Part 13, 1954.
122. British Standard 1121, Part 25, 1956.
123. Veflicky B., Mayer V., Chem.-Ztg., 65, 67 (1941).
124. Decret L., Anal. Chim. Acta, 1, 135 (1947).
125. Gidley J. A. F., Jones J. T., Analyst, 85, 249 (1960).
126. Gidley J. A. F., Jones J. T., Analyst, 86, 271 (1961).
127. Kolthoff I. M., Lingane J. J., Polarography, 2nd Ed. Interscience
New York, p. 503.
128. Milner G. W. C., The Principles and Applications of Polarography
Longmans, Green and Co., New York, 1957, p. 283.
129. Furman N. H., Standard Methods of Chemical Analysis, 6th Ed. v.
Van Nostrand, New York, 1962, p. 1266.
130. Hill J. H., Miles M. J., Anal. Chem., 31, 252 (1959).
131. Wood D. F., McKenna R. H., Analyst, 87, 880 (1962).
132. Walsh A., Metal Ind., 68, 243 (1946).
133. Tyas R. H., Metallurgia, 53, 285 (1956).
134. Saint H. C. J., Anal. Chim. Acta, 22, 50 (1960).
135. Burd R. M. et al., WAPD-C(AR)-143 (Rev. 1), Pittsburgh, April 1957.
136. Freund H., Miner F. J., Anal. Chem., 25, 564 (1953).
137. Bode H., Z. anal. Chem., 3, 165 (1955).
138. Wood D. F., Clark R. T., Analyst, 87, 342 (1962).
139. Dean J. A., Flame Photometry, McGraw-Hill, New York, 1960, p. 193.
140. Rooney R. C., Analyst, 83, 83 (1958).
141. Wood D. E., Nicholls H. A., Analyst, 85, 139 (1960).
142. Clark R. T., Analyst, 85, 245 (1960).
143. Dean J. A., Flame Photometry, McGraw Hill, New York, 1960, p. 155.
144. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф., Материалы Всесоюз
ной Конференции по аналитической химии, 2 359 (1943).
145. Hunt E. C., Wells R. A., Analyst, 79, 345 (1954).
146. Wood D. F., Scholes I. R., Anal. Chim. Acta, 21, 121 (1959).
147. Wood D. F., Adams M. R., Anal. Chim. Acta, 31, 153 (1964).
148. Morrison G. H., Freiser H., Solvent Extraction in Analytical
Chemistry, John Wiley, New York, 1957, 129.
149. Francois C. A., Anal. Chem., 30, 50 (1958).
150. Wood D. F., McKenna R. H., Anal. Chim. Acta, 27, 446 (1962).
151. Davis H. M., Webb R. J., Spectrochim. Acta, 4, 13 (1950).
152. Liebhafsky H. A., Pfeiffer H. G. et al., X-ray Absorption and
Emission in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons, Inc., New York
1960.
153. Scribner B. F., Mulling H. R., J. Res. Nat. Bur. Stand., 37, 379
(1946).
154. Hettel H. J., Fassel V. A., Anal. Chem., 27, 1311 (1955).
155. Wood D. F., Turner M., Analyst, 84, 725 (1959).
156. Smith G. F., McCurdy W. H. et al., Analyst, 77, 418 (1952).
157. Crawley R. H. A., Aspinall M. L., Anal. Chim. Acta, 13, 376
(1955).
158. Seven M. J., Peterson R. E., Anal. Chem., 30, 216 (1958).
159. Gahler A. R., Hamner R. M. et al., Anal. Chem., 33, 1937 (1961).
160. Hobart E. W., Hurley E. P., Anal. Chim. Acta, 27, 144 (1962).
161. Gilbert T. W. jr. Ph. D. Thesis, University of Minnesota, 1956.
162. Young J. P., White J. C., Talanta, 1, 263 (1958).
163. Wood D. F., Jones J. T., Analyst, 19, 125 (1965).
164. Laib R. D., Appl. Spectroscopy, 17(6), 160 (1963).