
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EACC)
EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
12348 —
202
(Проект,
Окончательная
редакция)

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ
Методы определения марганца

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Минск
Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации
202

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» (ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 120 «Чугун, сталь, прокат»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от №)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 ВЗАМЕН ГОСТ 12348-78

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случаях пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

Содержание

1	Область применения
2	Нормативные ссылки
3	Термины и определения
4	Обозначения и сокращения
5	Общие требования
6	Фотометрический метод определения марганца (0,005 %–10,0 %)
7	Титриметрический метод определения марганца (0,30 %–10,0 %) в сталях, не содержащих кобальт
8	Метод потенциометрического титрования определения марганца (4,0 %–40,0 %) в сталях, содержащих менее 0,10 % ванадия и менее 0,50 % кобальта
9	Атомно-абсорбционный метод определения марганца (0,01 %–5,0 %)
10	Контроль стабильности градуировочных характеристик
11	Контроль приемлемости и вычисление результатов анализа
12	Контроль качества результатов анализа
13	Оформление результатов анализа
14	Контроль приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости
15	Требования к квалификации персонала
16	Требования безопасности
	Приложение А (обязательное) Показатели качества методов, установленных в настоящем стандарте
	Библиография

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ

Методы определения марганца

Alloyed and stainless steel. Methods of manganese determination

Дата введения — 202 — —

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы для определения массовой доли марганца в легированных и нержавеющих сталях:

- фотометрический – при массовой доле марганца от 0,005 % до 10,0 %;
- титриметрический (арсенитно-нитритный) – при массовой доле марганца от 0,30 % до 10,0 %;
- потенциометрический – при массовой доле марганца от 4,0 % до 40,0 %;
- атомно-абсорбционный – при массовой доле марганца от 0,01 % до 5,0 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.315 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 12.0.004 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 342 Реактивы. Натрий дифосфат 10-водный. Технические условия

ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия
проект RU, окончательная редакция

ГОСТ 1973 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4197 Реактивы. Натрий азотисто-кислый. Технические условия

ГОСТ 4201 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 5839 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия

ГОСТ 6008–90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия

ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6691 Реактивы. Карбамид. Технические условия

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10262 Реактивы. Цинка окись. Технические условия

ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 27068 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

ГОСТ 28473 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

ГОСТ 34951 Сталь. Определение и классификация по химическому составу и классам качества

ГОСТ OIML R 76-1–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на стандарт дана недатированная ссылка, то следует использовать стандарт, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого стандарта. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ 8.315, ГОСТ 34951, [1], [2], [3], [4], [5], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 аликовтная часть (раствора): Объем раствора пробы, номинально необходимый для проведения анализа по конкретной методике, кратный объему раствора, приготовленного для анализа.

3.2 навеска (стали): Часть пробы стали установленной массы, используемая для единичного анализа.

3.3 склянка: Лабораторная стеклянная посуда, представляющая собой стеклянный плоскодонный цилиндрический сосуд определенного объема, из тёмного или светлого стекла, с узким либо широким горлом, а также пробкой.

3.4 градуировочная характеристика: Функциональная зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого химического элемента, выраженная в виде формулы, графика или таблицы.

3.5 контроль стабильности градуировочной характеристики: Определение параметров градуировочной характеристики через установленные промежутки времени, сопоставление их с первоначальными параметрами и установление на этой основе возможности продолжения текущего анализа или необходимости коррекции градуировочной характеристики.

3.6 приемлемость результатов анализа: Оценка соответствия полученных результатов анализа установленным требованиям или критериям качества, определяющая пригодность для дальнейшего использования.

3.7 критический диапазон: Допускаемое для принятой вероятности $P = 0,95$ расхождение между результатами n единичных определений, полученных в условиях повторяемости.

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

ГСО – государственный стандартный образец;

СО – стандартный образец;

СОП – стандартный образец предприятия;

X – результат определения массовой доли марганца в пробе;

X_{\max} – максимальное значение трех определений;

X_{\min} – минимальное значение трех определений;

\bar{X} – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) в пробе;

\bar{X}_1 – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) первой лаборатории, %;

\bar{X}_2 – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) второй лаборатории, %;

m – масса навески стали;

m_1 – масса марганца в аликовтной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику;

m_0 – масса навески СО;

C – результат определения массовой доли химического элемента (марганца) в СО;

C_0 – аттестованное в СО (установленное в паспорте СО) значение массовой доли химического элемента (марганца);

\bar{C} – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) в СО для контроля;

V – объем раствора;

V_1 – объем аликовтной части исходного испытуемого раствора;

V_0 – объем раствора, израсходованный на титрование СО;

T – массовая концентрация раствора;

f – коэффициент пересчета стандартного раствора марганцовокислого калия на раствор с молярной концентрацией 0,04 моль/дм³;

A_x – оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

A_0 – оптическая плотность раствора СО;

r – предел повторяемости;

$CR_{0,95}(3)$ – критический диапазон результатов анализа для трех параллельных определений;

δ_{ct} – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики;

K_t – норматив контроля правильности результатов анализа;

R_l – предел внутрилабораторной прецизионности;

R – предел воспроизводимости;

Δ – доверительные границы погрешности, $P = 0,95$;

U – расширенная неопределенность.

5 Общие требования

Общие требования к методам анализа – в соответствии с ГОСТ 28473 со следующим дополнением.

Весы лабораторные должны соответствовать II-му классу точности по ГОСТ 24104 или ГОСТ OIML R 76-1 или любые другие весы, отвечающие указанным требованиям по своим точностным характеристикам.

6 Фотометрический метод определения марганца (0,005 %–10,0 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) при концентрации его в растворе в пределах 0,001–0,012 мг/см³ в сернокислой среде (1,0–3,5 н.) йоднокислым калием до марганцовой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- а) спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- б) кислота соляная по ГОСТ 3118;

- в) кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:100;
- г) кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:4;
- д) кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- е) смесь серной и ортофосфорной кислот, приготовленная в соответствии с 6.3.1;
- ж) калий или натрий йоднокислый по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, 5 %-ный раствор, приготовленный в соответствии с 6.3.2;
- и) калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандартные растворы сернокислого марганца А, Б и В, приготовленные в соответствии с 6.3.3;
- к) перекись водорода по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор;
- л) железо карбонильное особо чистое, содержащее не более 0,001 % марганца;
- м) вода, не содержащая восстановители, приготовленная в соответствии с 6.3.4;
- н) универсальная индикаторная бумага;
- п) вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.3 Подготовка к анализу

6.3.1 Приготовление смеси серной и ортофосфорной кислот

К 750 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 150 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и охлаждают.

6.3.2 Приготовление 5 %-ного раствора калий или натрий йоднокислого

50 г йоднокислого калия или натрия растворяют в 800 см³ азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), раствор охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

6.3.3 Приготовление стандартных растворов сернокислого марганца

6.3.3.1 Раствор А: 0,5754 г марганцовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного на воздухе, помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 20 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4) и осторожно, по каплям, при перемешивании, приливают перекись водорода или соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20–30 см³ воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,2 мг марганца.

Вместо приготовления раствора А допускается использование готовых стандартных растворов марганца с концентрацией 1000 мг/дм³.

6.3.3.2 Раствор Б: 100 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

6.3.3.3 Раствор В: 50 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца.

Раствор В готовят перед применением.

6.3.4 Приготовление воды, не содержащей восстановители

В колбу вместимостью 1,5–2 дм³ наливают 1 дм³ воды, приливают по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5–7 мин и охлаждают.

Вода, не содержащая восстановители, применяется для разбавления окисленных растворов, подготовленных для фотометрирования.

6.4 Проведение анализа

6.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

6.4.1.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Массовая доля марганца в стали, %	Масса навески стали, г	Аликвотная часть приготовленного раствора пробы, отбираемая для измерения, см ³
От 0,005 до 0,05 включ.	2,00	40
Св. 0,05 до 0,50 включ.	1,00	50
Св. 0,50 до 2,0 включ.	0,50	25
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,25	20
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,10	20

6.4.1.2 Навеску стали помещают в стакан вместимостью 250–300 см³, приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 5 – 10 мин. Затем осторожно приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

6.4.1.3 Если карбиды не разложились, то, сняв и обмыв стекло, раствор выпаривают до паров серной кислоты, осторожно, по стенке стакана, прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают до паров серной кислоты.

Нерастворимые в этих условиях стали можно растворять в соляной кислоте или в смеси соляной и азотной кислот. Затем к раствору приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, выпаривают его до паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты.

6.4.1.4 Содержимое стакана охлаждают, растворяют соли в 50–60 см³ воды и фильтруют осадок кремниевой кислоты на фильтр «белая лента», собирая фильтрат и промывную жидкость в мерную колбу вместимостью 250 см³ – при массовой доле марганца выше 0,05 % или в мерную колбу вместимостью 100 см³ – при массовой доле марганца от 0,005 % до 0,05 %. Стакан и осадок на фильтре промывают 3–5 раз азотной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100). Фильтр с осадком отбрасывают. Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.5 Аликовотную часть раствора, отобранную в соответствии с таблицей 1, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 50 см³, 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и 10 см³ раствора йодокислого калия.

Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют на водяной бане при температуре приблизительно 90 °С в течение 40–50 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановители, до метки и перемешивают.

6.4.1.6 Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530–550 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

6.4.1.7 Для приготовления раствора сравнения аликовотную часть раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 70 см³, 2–3 капли соляной кислоты, нагревают до кипения, кипятят 2–3 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.8 Массу марганца в миллиграммах находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 6.4.2, с учетом поправки контрольного опыта.

6.4.1.9 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля марганца в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

6.4.2 Построение градуировочных графиков

6.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца выше 0,05 %

В стакан вместимостью 250–300 см³ помещают 2 г карбонильного железа, приливают 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления оксидов азота и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

По 10 см³ полученного раствора помещают в восемь конических колб вместимостью 250 см³, в семь колб добавляют последовательно 1; 2; 4; 6; 8; 10 и 12 см³ стандартного раствора Б сернокислого марганца, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мг марганца.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ раствора йоднокислого калия. Содержимое колб нагревают, кипятят 1 мин и оставляют стоять на водяной бане при температуре приблизительно 90 °С в течение 40–50 мин.

В восьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактивах.

6.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,005 % до 0,05 % включительно

В шесть стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 2 г карбонильного железа, приливают по 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления оксидов азота и охлаждают. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В шесть колб вместимостью 250 см³ помещают по 40 см³ полученного раствора железа и в пять из них добавляют 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 см³ стандартного раствора Б сернокислого марганца, что соответствует 0,02; 0,04; 0,10; 0,20 и 0,40 мг марганца.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 5 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ йодокислого калия. Растворы нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют на 40–50 мин на водяной бане при температуре 90 °С.

Раствор в шестой колбе используют для проведения контрольного опыта и в качестве раствора сравнения.

6.4.2.3 Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановители, до метки и перемешивают.

6.4.2.4 Измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волн 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530–550 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

6.4.2.5 Градуировочный график строят по найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам марганца.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО марганца в стали в соответствии с 10.

6.5 Обработка результатов

6.5.1 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где m_1 – масса марганца в аликовтной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику, мг;

V – исходный объем испытуемого раствора в мерной колбе, см³;

V_1 – объем аликовтной части исходного испытуемого раствора, см³;

m – масса навески стали, г.

6.5.2 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_0 \cdot A_x}{A_0}, \quad (2)$$

где C_0 – аттестованное в СО значение массовой доли марганца, %

A_x – оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

A_0 – оптическая плотность раствора СО.

7 Титриметрический метод определения марганца (0,30 %–10,0 %) в сталях, не содержащих кобальт

7.1 Определение марганца в сталях, содержащих до 1,0 % хрома включительно

7.1.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) надсернокислым аммонием до марганцевой кислоты в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Ионы MnO_4^- оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия или раствором тиосульфата натрия.

7.1.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- а) кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- б) кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:4;
- в) кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- г) смесь серной, ортофосфорной и азотной кислот, приготовленная в соответствии с 7.1.3.1;
- д) аммоний надсернокислый (персульфат аммоний) по ГОСТ 20478, 20 %-ный раствор;
- е) серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 0,5 %-ный раствор;
- ж) натрий хлористый по ГОСТ 4233, 0,2 %-ный раствор;
- и) ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973;
- к) натрий мышьяковистокислый орто (Na_3AsO_3) по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- л) натрий углекислый кислый (натрий двууглекислый) по ГОСТ 4201;
- м) натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 15%-ный раствор;
- н) натрий азотисто-кислый по ГОСТ 4197;
- п) натрия арсенит-нитрит, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 7.1.3.2;
- р) натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 7.1.3.3;

- с) универсальная индикаторная бумага;
- т) вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.1.3 Подготовка к анализу

7.1.3.1 Приготовление смеси серной, ортофосфорной и азотной кислот

К 550 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 90 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и приливают 260 см³ азотной кислоты.

7.1.3.2 Приготовление стандартного раствора арсенит-нитрита натрия

1,5 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 400–600 см³, содержащий 25 см³ горячего 15 %-ного раствора гидроокиси натрия, растворяют при умеренном нагревании, разбавляют водой до 120–130 см³ и охлаждают. Затем к раствору приливают серную кислоту (разбавленную в соотношении 1:4) до pH 7 по универсальной индикаторной бумаге и еще 2–3 см³ в избыток. Добавляют двууглекислый натрий до pH 7 по универсальной индикаторной бумаге. В полученном растворе растворяют 0,85 г азотисто-кислого натрия, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют воду до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто: для этого 2,91 г мышьяковистокислого натрия орто помещают в стакан вместимостью 400–600 см³, приливают 120–150 см³ воды и перемешивают до полного растворения соли.

Далее подготовку раствора проводят так же, как из мышьяковистокислого ангидрида, начиная со слов: «Затем к раствору приливают серную кислоту...». При содержании в соли кристаллизационной воды ее учитывают при расчете навески, необходимой для приготовления стандартного раствора.

Вычисление массовой концентрации раствора проводят в соответствии с 7.1.3.4.

7.1.3.3 Приготовление стандартного раствора тиосульфата натрия

0,65 г тиосульфата натрия растворяют в 1 дм³ свежепрокипяченной и охлажденной воды, добавляют 0,1 г двууглекислого натрия и перемешивают. Раствор оставляют на 2–3 суток.

Вычисление массовой концентрации раствора проводят в соответствии с 7.1.3.4.

7.1.3.4 Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия устанавливают по СО стали, близкому по составу и массовой доле марганца к анализируемому образцу, проведенному через все стадии анализа, как указано в 7.1.4.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия T , выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m_0 \cdot C_0}{V \cdot 100}, \quad (3)$$

где m_0 – масса навески СО, г;

C_0 – аттестованное в СО значение массовой доли марганца, %;

V – объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³.

7.1.4 Проведение анализа

7.1.4.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца в стали, %	Масса навески стали, г	Объем приготовленного раствора (разведение) пробы, см ³	Аликвотная часть приготовленного раствора пробы, отбираемая для измерения, см ³
От 0,30 до 1,0 включ.	0,50	—	—
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,25	—	—
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,10	—	—
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,10	200	100

Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле марганца разведение раствора не требуется.

7.1.4.2 Навеску стали помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. Полученный раствор кипятят до удаления оксидов азота, разбавляют водой приблизительно до 150 см³, прибавляют 10 см³ раствора азотнокислого серебра, 10 см³ раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения и выдерживают на теплом месте плиты 1 мин. Затем раствор охлаждают до температуры от 15 °С до 25 °С, приливают 10 см³ раствора хлористого натрия и сразу же титруют раствором арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия до исчезновения малиновой окраски.

7.1.4.3 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

7.1.5 Обработка результатов

7.1.5.1 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

где V – объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³;

T – массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, выраженная в граммах марганца на 1 см³ раствора;

m – масса навески стали, соответствующая аликовотной части раствора, взятой для титрования, г.

7.1.5.2 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле

$$X = \frac{C_0 \cdot V}{V_0}, \quad (5)$$

где C_0 – аттестованное в СО значение массовой доли марганца, %;

V – объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³;

V_0 – объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование СО, см³.

7.2 Определение марганца в сталях, содержащих более 1,0 % хрома

7.2.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) надсернокислым аммонием до марганцевой кислоты (VII) в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Мешающие определению марганца химические элементы предварительно осаждают окисью цинка. Полученную марганцевую кислоту (VII) оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия или раствором тиосульфата натрия.

7.2.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- а) кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261;
- б) аммиак водный по ГОСТ 3760;
- в) кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;

г) окись цинка по ГОСТ 10262, суспензия в воде, приготовленная в соответствии с 7.2.3;

- д) фильтр «белая лента»;
- е) остальные реактивы и растворы по 7.1.2.

7.2.3 Подготовка к анализу

Для приготовления суспензии окиси цинка в воде 50 г окиси цинка, не содержащей марганца, карбонатов и восстановители, помещают в фарфоровую ступку, приливают горячей воды и тщательно растирают пестиком, затем добавляют 250–300 см³ горячей воды и перемешивают.

Окись цинка, содержащую карбонаты и восстановители, предварительно прокаливают при температуре 800 °С.

7.2.4 Проведение анализа

7.2.4.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца в стали, %	Масса навески стали, г
От 0,30 до 1,0 включ.	1,00
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,50
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,25
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,10

7.2.4.2 Навеску стали помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40–50 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4) и нагревают до растворения навески. Затем прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2–3 см³.

Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Если карбиды не разложились, то осторожно прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки колбы обмывают водой и растворяют соли при нагревании.

7.2.4.3 Если сталь трудно растворяется в серной и азотной кислотах, ее навеску помещают в стакан вместимостью 300–400 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1) и нагревают до растворения навески. Затем приливают 10 см³ серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кис-

лоты и охлаждают. Стенки стакана обмывают водой, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют около 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

7.2.4.4 Раствор, полученный любым из способов по 7.2.4.2 или 7.2.4.3, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют раствор аммиака до появления красно-буровой окраски.

В случае появления осадка гидроокисей добавляют по каплям серную кислоту (разбавленную в соотношении 1:4) до растворения осадка.

К раствору прибавляют небольшими порциями суспензию окиси цинка до появления на дне колбы небольшого белого осадка. Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

7.2.4.5 Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. Наполнив колбу до метки, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250–300 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот и заканчивают определение, как указано в 7.1.4.2, начиная со слов: «... прибавляют 10 см³ раствора азотнокислого серебра...».

7.2.4.6 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

7.2.5 Обработка результатов

7.2.5.1 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, вычисляют по формуле (4).

7.2.5.2 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле (5).

8 Метод потенциометрического титрования определения марганца (4,0 %–40,0 %) в сталях, содержащих менее 0,10 % ванадия и менее 0,50 % кобальта

8.1 Сущность метода

Метод основан на реакции окисления марганца (II) до марганца (III) марганцовокислым калием в нейтральной среде (при рН около 7).

При этом, железо, хром и другие химические элементы, мешающие определению марганца, связывают в пирофосфатные комплексы.

8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

а) установка для потенциометрического титрования:

1) пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный, хлорсеребряный или вольфрамовый;

2) магнитная мешалка;

3) милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющий четко фиксировать изменение потенциала в точке эквивалентности при титровании с выбранной парой электродов.

Примечание – При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет фиксировать изменение потенциала в пределах шкалы прибора.

б) кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная в соотношении 1:1;

в) кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;

г) кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная в соотношении 1:10 и 1:19;

д) кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;

е) аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный в соотношении 1:1;

ж) карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691, 5 %-ный раствор;

и) натрий дифосфат 10-водный (натрий фосфорнокислый пиро) по ГОСТ 342, насыщенный при температуре от 15 °С до 25 °С раствор, или калий пирофосфорнокислый, 10 %-ный раствор;

к) натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839, перекристаллизованный и высушенный при температуре от 105 °С до 110 °С до постоянной массы;

л) калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандартный раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, приготовленный в соответствии с 8.3;

м) универсальная индикаторная бумага;

н) асбестовый фильтр;

п) вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

8.3 Подготовка к анализу

Приготовление стандартного раствора марганцовокислого калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³: 15,8 г перекристаллизованного и высушенного при температуре 120 °С марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. К раствору приливают 25 см³ ортофосфорной кислоты и разбавляют водой до 10 дм³. Раствор оставляют стоять на 6 суток в закрытой склянке, затем его декантируют или фильтруют через асбестовый фильтр в склянку из темного стекла.

Допускается приготовление стандартного раствора марганцовокислого калия из стандарт-титра (фиксанала) марганцовокислого калия.

При применении стандарт-титров (фиксанала) необходимо следовать прилагаемой к нему инструкции.

Примечание – При приготовлении стандартного раствора марганцовокислого калия из стандарт-титра (фиксанала) необходимо провести пересчет концентрации.

Массовую концентрацию стандартного раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислому натрию и выражают в граммах марганца на 1 см³ раствора путем соответствующего пересчета. Для этого в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 200 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:19), нагревают до температуры от 70 °С до 75 °С и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски.

К содержимому колбы прибавляют 0,1340 г щавелевокислого натрия и после растворения навески титруют при перемешивании раствором марганцовокислого калия до устойчивой в течение 1 мин розовой окраски. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60 °С.

0,1340 г щавелевокислого натрия соответствует 40 см³ раствора марганцевокислого калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Коэффициент f пересчета стандартного раствора марганцовокислого калия на раствор с молярной концентрацией 0,04 моль/дм³ вычисляют по формуле

$$f = \frac{40}{V}, \quad (6)$$

где V – объем раствора марганцевокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

При потенциометрическом титровании марганца в присутствии пирофосфат-ионов 1 см³ раствора марганцовокислого калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ соответствует 0,002197 г марганца.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия T , выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = 0,002197 \cdot f. \quad (7)$$

8.4 Проведение анализа

8.4.1 Навеску стали массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения навески.

Раствор выпаривают до объема приблизительно 3–5 см³, добавляют 50 см³ воды, растворяют соли, добавляют 5 см³ раствора карбамида и охлаждают.

8.4.2 К охлажденному раствору прибавляют раствор аммиака по каплям до появления красно-буровой окраски.

Если появится осадок гидроокисей металлов, то его растворяют, прибавляя по каплям серную кислоту (разбавленную в соотношении 1:10).

Затем к раствору приливают 150 см³ насыщенного раствора натрия фосфорно-кислого пиро или раствора пирофосфорнокислого калия и устанавливают pH среды около 7 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя, если необходимо, по каплям серную кислоту (разбавленную в соотношении 1:10) или раствор аммиака (разбавленный в соотношении 1:1).

8.4.3 В стакан с испытуемым раствором помещают электроды, включают магнитную мешалку, перемешивают раствор 0,5—1 мин и, не выключая мешалку, титруют марганец раствором марганцовокислого калия.

Вначале раствор марганцовокислого калия приливают быстро, а вблизи точки эквивалентности — по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли.

Объем раствора марганцовокислого калия, затраченный на титрование до максимального изменения показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

8.4.4 После каждого титрования электроды промывают серной кислотой (разбавленной в соотношении 1:10) и водой.

8.4.5 По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

8.5 Обработка результатов

Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, вычисляют по формуле (4),

где V – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3 ;

T – массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в граммах марганца на 1 см^3 раствора;

m – масса навески стали, г.

9 Атомно-абсорбционный метод определения марганца (0,01 %–5,0 %)

9.1 Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате плазменной атомизации при распылении анализируемого раствора в пламени воздух-ацетилен или ацетилен-закись азота.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха и сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения марганца атомно-абсорбционным методом.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы:

- а) атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр;
- б) лампа с полым катодом для определения марганца;
- в) ацетилен по ГОСТ 5457;
- г) баллон с закисью азота;
- д) компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом;
- е) кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261;
- ж) кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- и) железо карбонильное особо чистое, содержащее не более 0,001 % марганца;
- к) марганец металлический марки Mn998 по ГОСТ 6008–90;

- л) марганец солянокислый, стандартные растворы А, Б и В, приготовленные в соответствии с 9.3.2;
- м) универсальная индикаторная бумага;
- н) фильтр «белая лента»;
- п) вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

9.3 Подготовка к анализу

9.3.1 Подготовка атомно-абсорбционного пламенного спектрофотометра

Подготовку прибора выполняют в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр настраивают на резонансную линию 279,5 нм или 403,0 нм в зависимости от массовой доли марганца в образце, в соответствии с таблицей 4.

После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нулевое показание прибора.

9.3.2 Приготовление стандартных растворов солянокислого марганца

9.3.2.1 Раствор А: 1 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см³ соляной кислоты, осторожно, по каплям, прибавляют 1–2 см³ азотной кислоты и кипятят до удаления оксидов азота. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 1 мг марганца.

Допускается использование готовых стандартных растворов марганца с концентрацией 1000 мг/дм³.

9.3.2.2 Раствор Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

9.3.2.3 Раствор В: 20 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца.

9.4 Проведение анализа

9.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

9.4.1.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4

Массовая доля марганца в стали, %	Масса навески стали, г (при разбавлении 100 см ³)	Аналитическая (резонансная) линия, нм
От 0,01 до 0,20 включ.	0,2	279,5
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,1	279,5
Св. 0,50 до 2,0 включ.	0,2	403,0
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,1	403,0

9.4.1.2 Навеску стали помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в смеси 10 см³ соляной и 3–5 см³ азотной кислот. Полученный раствор выпаривают до суха.

Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата.

9.4.1.3 Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы до получения стабильных результатов для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

9.4.1.4 Подсчитывают среднее значение оптической плотности контрольного раствора и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов.

Массу марганца в миллиграммах находят по градуировочному графику, построенному в соответствии с 9.4.2, с учетом поправки контрольного опыта.

9.4.1.5 Допускается использовать метод сравнения аналитического сигнала пробы с аналитическим сигналом раствора СО, близкого по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа. При этом массовая доля марганца в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

9.4.2 Построение градуировочных графиков

9.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,10 % до 0,50 %

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора Б солянокислого марганца, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1,0 мг марганца соответственно.

В каждую колбу прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления раствора контрольного опыта в одну мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

Правильность построения градуировочного графика проверяют по СО марганца в стали в соответствии с 10.

9.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,50 % до 5,0 % включительно

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 3; 4 и 5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 1; 2; 3; 4 и 5 мг марганца соответственно.

В каждую колбу прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления раствора контрольного опыта в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

Далее поступают, как указано в 9.4.2.1 начиная со слов «Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции ...».

9.4.2.3 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,01 % до 0,10 %

В шесть стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 0,2 г железа и растворяют в 10 см³ соляной и 3–5 см³ азотной кислот. Растворы выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты и растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³.

В пять мерных колб прибавляют 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12 и 0,20 мг марганца соответственно, доливают до метки водой и перемешивают.

Далее поступают как указано в 9.4.2.1 начиная со слов «Настраивают прибор на резонансную линию ...».

В качестве раствора контрольного опыта используют раствор в шестой колбе, не содержащей марганец.

9.5 Обработка результатов

9.5.1 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют по формуле (1).

9.5.2 Массовую долю марганца в пробе стали X , в процентах, найденную методом сравнения со СО, вычисляют по формуле (2).

10 Контроль стабильности градуировочных характеристик

10.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики осуществляют не реже одного раза в смену или одновременно с проведением анализа для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений с помощью СО или однородных рабочих проб.

Допускается проводить контроль только для верхнего (нижнего) предела или середины диапазона измерений.

Для СО выполняют два определения в условиях повторяемости и проверяют приемлемость полученных результатов анализа в соответствии с 11.

10.2 Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли химического элемента (марганца) в СО для контроля \bar{C} , в процентах, и разность ΔC по формуле (8).

$$\Delta C = C_0 - \bar{C}, \quad (8)$$

где C_0 – аттестованное в СО (установленное в паспорте СО) значение массовой доли химического элемента (марганца), %.

10.3 Если ΔC превышает допускаемое значение норматива контроля δ_{st} в соответствии с таблицей А.1, определения повторяют.

Если при повторных определениях ΔC вновь превышает норматив контроля δ_{st} , построение градуировочного графика проводят заново.

11 Контроль приемлемости и вычисление результатов анализа

11.1 При анализе каждой пробы стали определения проводят одновременно из двух навесок, получая два параллельных результата в условиях повторяемости.

11.2 Абсолютное расхождение полученных по 11.1 результатов определения сравнивают с пределом повторяемости r в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами двух определений не превышает предела r , т.е. выполняется условие (9)

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (9)$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательного результата анализа принимают среднее арифметическое значение результатов двух определений.

11.3 Если условие (9) не выполняется, проводят еще одно определение и вычисляют разность между максимальным (X_{\max}) и минимальным (X_{\min}) результатами.

Полученное значение сравнивают с критическим диапазоном $CR_{0,95}(3)$ в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами трех определений не превышает предела $CR_{0,95}(3)$, т.е. выполняется условие (10)

$$|X_{\max} - X_{\min}| \leq CR_{0,95}(3), \quad (10)$$

где X_{\max} – максимальное значение трех определений, %;

X_{\min} – минимальное значение трех определений, %,

то результаты признают приемлемыми и в качестве окончательно приводимого результата принимают среднее арифметическое значение результатов трех определений.

11.4 Если условие (10) не выполняется, результаты определений располагают в ряд по возрастанию ($X_1 < X_2 < X_3$) и в качестве окончательного результата принимают значение второго наименьшего результата определения (X_2) с последующим выяснением и устранением причин повышенного разброса результатов.

12 Контроль качества результатов анализа

12.1 Контроль правильности результатов анализа

12.1.1 Не реже одного раза в смену или одновременно с каждой партией рабочих проб проводят анализ СО для контроля (ГСО, СОП).

12.1.2 Результаты контрольной процедуры признают удовлетворительными, если отклонение результата анализа массовой доли химического элемента (марганца) в СО для контроля \bar{C} от аттестованного значения C_0 не превышает норматив контроля правильности K_T в соответствии с таблицей А.1, т.е. выполняется условие (11)

$$|\bar{C} - C_0| \leq K_T. \quad (11)$$

При невыполнении условия (11) определения повторяют.

При повторном невыполнении условия (11) измерения прекращают до выявления и устранения причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

12.1.3 При отсутствии СО допускается проводить контроль правильности методом добавок.

12.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов анализа

12.2.1 С целью контроля внутрилабораторной прецизионности результатов анализа выполняют определение массовой доли химического элемента (марганца) в проанализированных ранее пробах, изменяя влияющие факторы (разное время, разные операторы и т.д.).

12.2.2 Число повторных определений должно быть не менее 0,3 % общего числа измерений за контролируемый период.

12.2.3 Внутрилабораторную прецизионность результатов анализа считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализов, превышающих допускаемое значение предела внутрилабораторной прецизионности R_l , приведенное в таблице А.1, составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов.

12.3 При соблюдении условий разделов 11 и 12 доверительные границы погрешности Δ (расширенная неопределенность U) результата анализа не превысит значение, приведенное в таблице А.1.

13 Оформление результатов анализа

13.1 Результаты анализа оформляют записью в журнале, протоколом или регистрируют на электронных носителях.

Форма протокола и журнала устанавливается руководителем лаборатории (предприятия).

Совместно с результатом анализа указывают доверительные границы погрешности Δ (расширенную неопределенность U) и представляют в виде

$$\bar{X} \pm \Delta (U), \quad (11)$$

где \bar{X} – результат анализа (среднеарифметическое значение результатов определения) химического элемента (марганца) в пробе, %;

$\Delta (U)$ – доверительные границы погрешности (расширенная неопределенность) результата анализа, приведенные в таблице А.1, %.

Примечания

1 Вместо указания доверительных границ погрешности (расширенной неопределенности) допускается сопровождать результат ссылкой на настоящий стандарт.

2 В случае, когда за окончательный результат анализа принимают медиану, результат анализа представляют без указания доверительных границ его погрешности.

13.2 Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение доверительных границ погрешности результата анализа Δ (расширенной неопределенности U), приведенное в таблице А.1.

14 Контроль приемлемости результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости

Результаты анализа, полученные в двух лабораториях, признают приемлемыми, если абсолютное расхождение между ними не превышает значение предела воспроизводимости R , приведенное в таблице А.1.

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R, \quad (12)$$

где \bar{X}_1 – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) первой лаборатории, %;

\bar{X}_2 – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (марганца) второй лаборатории, %.

При невыполнении данного условия устанавливают причины, вызвавшие недопустимое расхождение результатов анализа.

15 Требования к квалификации персонала

Выполнение анализа может проводить специалист, владеющий техникой количественного химического анализа, работы с химическими реактивами, изучивший инструкции по эксплуатации приборов и оборудования, используемых при анализе, и

прошедший инструктаж по технике безопасности и обращению с химическими реактивами.

16 Требования безопасности

При выполнении анализа следует соблюдать следующие требования безопасности:

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;
- обучение специалистов правилам безопасности должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004;
- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;
- требования инструкции по охране труда и промышленной безопасности, действующей в лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Показатели качества методов, установленных в настоящем стандарте

Таблица А.1

В процентах

Массовая доля марганца	Доверительные границы погрешности Δ (расширенная неопределенность U) ($P = 0,95$)	Предел повторяемости r ($P = 0,95$)	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}(3)$ ($P = 0,95$)	Предел воспроизведимости R ($P = 0,95$)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики δ_{ct} ($P = 0,95$)	Норматив контроля правильности K_T ($P = 0,95$)	Предел внутрилабораторной прецизионности R_l ($P = 0,95$)
От 0,005 до 0,010 включ.	0,0018	0,0017	0,0021	0,0024	0,0015	0,0015	0,0021
Св. 0,010 до 0,020 включ.	0,0023	0,0022	0,0026	0,0033	0,0020	0,0020	0,0028
Св. 0,020 до 0,050 включ.	0,004	0,004	0,005	0,006	0,003	0,003	0,005
Св. 0,05 до 0,10 включ.	0,007	0,007	0,008	0,010	0,006	0,006	0,008
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,012	0,011	0,013	0,017	0,010	0,010	0,014
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,019	0,019	0,023	0,026	0,016	0,016	0,022
Св. 0,50 до 1,00 включ.	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,06	0,06	0,07	0,08	0,05	0,05	0,07
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,09	0,09	0,11	0,13	0,08	0,08	0,11
Св. 10,0 до 20,0 включ.	0,15	0,15	0,18	0,21	0,12	0,12	0,17
Св. 20,0 до 40,0 включ.	0,25	0,25	0,30	0,36	0,21	0,21	0,30

Библиография

- | | |
|---|---|
| [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 29–2013 | Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения |
| [2] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 61–2010 | Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки |
| [3] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2014 | Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа |
| [4] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 91–2019 | Государственная система обеспечения единства измерений. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы |
| [5] ИСО 5725-1:2023 | Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения.
(Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results Part 1: General principles and definitions) |

УДК 669.15–194:546.711.06:006.354

МКС 77.080.20

77.040.30

Ключевые слова: легированная сталь, нержавеющая сталь, массовая доля, марганец, фотометрический метод, титриметрический (арсенитно-нитритный) метод, потенциометрический метод, атомно-абсорбционный метод

Директор НИЦ «Металлтест»
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

К.А. Чудный

Директор ЦССМ
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

С.А. Горшков