
**ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASC)**

**EURO-ASIAN COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(EASC)**



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

**ГОСТ
12354 —
202_**
*(Проект,
первая редакция)*

**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И
ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

Методы определения молибдена

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

**Москва
Российский институт стандартизации
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 12354-81

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 молибдена с экстракцией (0,01 %–3,00 %)...	
7 Фотометрический метод определения молибдена без экстракции (0,10 %–10,0 %)..	
8 Гравиметрический метод определения молибдена (3,0 %–10,0 %).....	
9 Атомно-абсорбционный метод определения молибдена (0,01 %–5,0 %)	
10 Контроль стабильности градуировочных характеристик.....	
11 Выполнение измерений, контроль приемлемости результатов измерений.....	
12 Контроль качества результатов измерений	
13 Оформление результатов измерений	
14 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.....	
15 Требования к квалификации персонала	
16 Требования к безопасности	
Приложение А (обязательное) Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля	

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 ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения молибдена

Alloyed and stainless steels and alloys. Methods of molybdenum determination

Дата введения — 202 — —

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы для определения массовой доли молибдена в легированных и нержавеющей сталях и сплавах:

- фотометрический с экстракцией – при массовой доле молибдена от 0,01 % до 3,00 %;
- фотометрический без экстракции – при массовой доле молибдена от 0,1 % до 10,0 %;
- гравиметрический – при массовой доле молибдена от 3,0 % до 10,0 %;
- атомно-абсорбционный – при массовой доле молибдена от 0,01 % до 5,0 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 12.0.004¹⁾ 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 1027 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

¹⁾ Применение ГОСТ 12.0.004-2015 в Российской Федерации прекращено до 1 сентября 2026 г. Пользоваться постановлением Правительства Российской Федерации от 24 декабря 2021 г. N 2464 «О порядке обучения по охране труда и проверки знания требований охраны труда».

ГОСТ 3117 Реактивы. Аммоний уксуснокислый. Технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3652 Реактивы. Кислота лимонная моногидрат и безводная. Технические условия

ГОСТ 3653 Алюминий лимоннокислый двузамещенный. Технические условия

ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 3773 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4148 Реактивы. Железо (II) сернокислое 7-водное. Технические условия

ГОСТ 4165 Реактивы. Медь II сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. 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 6344 Реактивы. Тиомочевина. Технические условия

ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 7172 Реактивы. Калий пироксернокислый

ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 10652 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'- тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 13610 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия

ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 18289 Реактивы. Натрий вольфрамвокислый 2-водный. Технические условия

ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 19522 Аммоний роданистый технический. Технические условия

ГОСТ 22300 Реактивы. Эфиры этиловый и бутиловый уксусной кислоты. Технические условия

ГОСТ 22867 Реактивы. Аммоний азотнокислый. 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

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 34951, РМГ 29 [1], РМГ 61 [2], РМГ 91 [3], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 аликвотная часть (раствора): Объем раствора, номинально необходимый для проведения анализа по конкретной методике, кратный объему раствора, подготовленного для анализа.

3.2 навеска (стали/сплава): Часть пробы стали (сплава) установленной массы, которая используется для единичного измерения.

3.3 стандартный образец материала (вещества); СО: Материал (вещество), одно или несколько свойств которого установлены метрологически обоснованными процедурами, к которому приложен документ, выданный уполномоченным органом, содержащий значения этих свойств с указанием характеристик погрешностей (неопределенностей) и утверждение о прослеживаемости.

3.4 государственный стандартный образец; ГСО: Стандартный образец материала (вещества), признанный национальным органом по стандартизации, метрологии и сертификации в государствах, принявших настоящий стандарт, осуществляющим функции в сфере технического регулирования и метрологии.

3.5 стандартный образец предприятия; СОП: Стандартный образец материала (вещества), признанный руководством предприятия.

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

3.7 характеристика погрешности результатов анализа: Граница интервала, в котором погрешность измерений находится с доверительной вероятностью 0,95.

3.8 неопределенность измерений: Параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значения, которые можно приписать измеряемой величине.

3.9 расширенная неопределенность: Величина, определяемая интервалом вокруг математического ожидания результатов измерений, охватывающим большую долю распределения значений, которые обоснованно могут быть приписаны измеряемой величине.

3.10 повторяемость (сходимость): Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получены одним методом, с использованием одного оборудования, на одной поверхности пробы, в одной лаборатории, одним и тем же оператором и практически одновременно.

3.11 внутрилабораторная прецизионность: Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получают при вариации всех факторов, формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

3.12 воспроизводимость: Прецизионность в условиях, при которых результаты измерений получены одним методом на идентичных объектах испытаний в различных лабораториях.

3.13 предел повторяемости (сходимости): Допускаемое для принятой вероятности $P = 0,95$ расхождение между наибольшим и наименьшим из результатов двух единичных измерений, полученных в условиях повторяемости.

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

3.15 предел внутрилабораторной прецизионности: Допускаемое для принятой вероятности $P = 0,95$ расхождение между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности.

3.16 предел воспроизводимости: Допускаемое для принятой вероятности $P = 0,95$ расхождение между двумя результатами анализа, полученными в условиях воспроизводимости.

3.17 норматив контроля: Числовое значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов измерения соответствующим (или не соответствующим) установленным требованиям

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

II; III; IV; V – степени окисления химического элемента;

ГСО – государственный стандартный образец;

СО – стандартный образец;

СОП – стандартный образец предприятия;

m – масса навески стали (сплава);

C – значение массовой доли химического элемента;

C_0 – значение массовой доли химического элемента в СО (пробе), полученное при построении градуировочной характеристики;

\bar{C} – результат измерения химического элемента в пробе,

X – массовая доля молибдена;

V – объем раствора;

r – предел повторяемости (сходимости) результатов измерений для двух параллельных определений;

$CR_{0,95}$ – критический диапазон результатов измерений для трех параллельных определений;

$\delta_{ст}$ – норматив контроля стабильности градуировочной характеристики;

K_T – норматив контроля правильности результатов измерений;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности;

R – предел воспроизводимости;

Δ – характеристика погрешности результата анализа, $P = 0,95$;

U – расширенная неопределенность результата измерений.

5 Общие требования

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

6 Фотометрический метод определения молибдена с экстракцией (0,01 %–3,00 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения молибдена (V) с роданистым аммонием, экстракции его *n*-бутилацетатом и измерении светопоглощения полученного окрашенного экстракта при длине волны 470 нм. Молибден (VI) и железо (III) восстанавливают до молибдена (V) и железа (II) аскорбиновой кислотой в присутствии сернокислой меди. Вольфрам, ванадий и титан переводят в комплексы лимонной кислотой и динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- кислота хлорная, раствор с массовой концентрацией 570 г/дм³;
- смесь ортофосфорной и хлорной кислот, приготовленная в соответствии с 6.3.1;
- кислота лимонная по ГОСТ 3652, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) по ГОСТ 10652, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³;
- медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор с массовой концентрацией 0,3 г/дм³;
- *n*-Бутилацетат по ГОСТ 22300;

- аммоний роданистый по ГОСТ 19522, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³;
- олово хлористое по согласованной нормативной документации, раствор свеже-приготовленный в соответствии с 6.3.2;
- натрий вольфрамвокислый 2-водный по ГОСТ 18289;
- железо серноокисное записное по ГОСТ 4148;
- раствор вольфрамвокислого натрия и закисного серноокислого железа, приготовленный в соответствии с 6.3.3;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610 или железо карбонильное чистое не содержащее молибден;
- универсальная индикаторная бумага;
- свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм³;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765;
- молибден металлический марки МЧВП;
- стандартные растворы молибдена А, Б, приготовленные в соответствии с 6.3.5.

6.3 Подготовка к выполнению измерений

6.3.1 Смесь ортофосфорной и хлорной кислот

Для приготовления смеси ортофосфорной и хлорной кислот: к 500 см³ воды приливают 150 см³ ортофосфорной кислоты и 350 см³ хлорной кислоты, осторожно перемешивают.

6.3.2 Раствор олова хлористого

Для приготовления раствора: 100 г хлористого олова растворяют в 100 см³ горячей соляной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют две гранулы металлического олова и доливают водой до объема 1 дм³.

6.3.3 Раствор вольфрамвокислого натрия и закисного серноокислого железа

Для приготовления раствора: 2 г вольфрамвокислого натрия и 45 г закисного серноокислого железа растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 30 см³

серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ азотной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до паров серной кислоты. Стакан с содержимым охлаждают, осторожно добавляют 100 см³ раствора лимонной кислоты и прибавляют аммиак до уровня pH 7–8 по универсальному индикатору. Затем приливают 10 см³ аммиака и раствор нагревают до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты. После охлаждения раствор нейтрализуют серной кислотой (разбавленной в соотношении 1:1) и добавляют 10 см³ в избыток. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

6.3.4 Перекристаллизация молибденовокислого аммония

Для перекристаллизации: 250 г реактива растворяют в 490 см³ воды при нагревании до температуры от 70 °С до 80 °С, осторожно добавляют аммиак до явного запаха. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до температуры от 20 °С до 25 °С и приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта. Осадку дают отстояться 1 ч и отфильтровывают на фильтр «белая лента», помещенный в воронку Бюхнера, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают 2–3 раза этиловым спиртом и высушивают.

6.3.5 Стандартные растворы молибдена

6.3.5.1 Приготовление раствора А: 4,6005 г свежеперекристаллизованного и высушенного при температуре 105 °С молибденовокислого аммония помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора А устанавливают гравиметрическим методом: для этого 40 см³ стандартного раствора А молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 2 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 25 см³ раствора уксуснокислого аммония и разбавляют водой до объема 200 см³. Раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25 см³ раствора уксуснокислого свинца. Содержимое стакана кипятят при перемешивании в течение 10–15 мин.

Раствор с осадком оставляют на 12 ч, затем осадок отфильтровывают на два фильтра «синяя лента» и «белая лента» и промывают 8–10 раз горячим раствором азотнокислого аммония.

Фильтр с осадком помещают в прокаленный до постоянной массы и взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, озоляют, прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора молибденовокислого аммония T , в г/см³ молибдена, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4) \cdot 0,2613}{V}, \quad (1)$$

где m_1 – масса тигля с осадком молибденовокислого свинца, г;

m_2 – масса тигля без осадка молибденовокислого свинца, г;

m_3 – масса тигля с осадком в контрольном опыте, г;

m_4 – масса тигля без осадка в контрольном опыте, г;

0,2613 – коэффициент пересчета молибденовокислого свинца на молибден;

V – объем раствора молибденовокислого аммония, взятый для установки массовой концентрации, см³.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0025 г молибдена.

6.3.5.2 Приготовление раствора Б: 200 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора Б из металлического молибдена. Для этого 0,5 г металлического молибдена растворяют в 20 см³ азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4) и 5 см³ серной кислоты.

Раствор выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают и растворяют соли при нагревании в 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,0005 г молибдена.

6.4 Выполнение измерений

6.4.1 Приготовление аликвотной части раствора

6.4.1.1 Отбирают навеску стали (сплава) массой, в зависимости от массовой доли молибдена, в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Масса навески стали (сплава), г	Аликвотная часть, см ³
От 0,01 до 0,10 включ.	1	50,0
Св. 0,10 » 0,25 включ.	1	25,0

Массовая доля молибдена, %	Масса навески стали (сплава), г	Аликвотная часть, см ³
» 0,25 » 0,50 включ.	0,5	25,0
» 0,50 » 1,30 включ.	0,2	25,0
» 1,30 » 3,00 включ.	0,2	10,0

6.4.1.2 Навеску стали (сплава) помещают в стакан вместимостью 100–250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ смеси хлорной и фосфорной кислот. Если сталь (сплав) не растворяется в смеси хлорной и фосфорной кислот, навеску растворяют в 20–30 см³ соляной кислоты, окисляют 2–3 см³ азотной кислоты и добавляют 20 см³ хлорной и фосфорной кислот.

Раствор выпаривают до появления густых паров хлорной кислоты, охлаждают и растворяют соли при нагревании в 80–100 см³ воды. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.3 При анализе сталей (сплавов), в которых отношение массовой доли вольфрама к массовой доле молибдена менее 8, а также содержащих ванадий и титан, аликвотную часть раствора (по таблице 1) переносят в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ раствора ЭДТА, кипятят и после охлаждения переносят в делительную воронку вместимостью 150–200 см³.

Если в стали (сплаве) отношение массовой доли вольфрама к массовой доле молибдена равно или более 8, навеску стали (сплава) помещают в стакан вместимостью 600 см³, растворяют в 20 см³ соляной кислоты, окисляют 2–3 см³ азотной кислоты и добавляют 15 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают, приливают 100 см³ лимонной кислоты и перемешивают. Затем прибавляют аммиак до уровня pH 7–8 (контроль по универсальному индикатору), добавляют еще 10 см³ аммиака и нагревают до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты.

6.4.1.4 Раствор охлаждают, прибавляют серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) до уровня pH 7–8 (контроль по универсальному индикатору) и приливают 5 см³ избыток.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.5 Аликвотную часть, в соответствии с таблицей 1, раствора помещают в делительную воронку вместимостью 150–200 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты

(разбавленной в соотношении 1:1) (значение рН должно быть менее 0,5), 5 см³ раствора сернокислой меди и 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты.

6.4.1.6 Раствор тщательно перемешивают, выдерживают в течение 3 мин, приливают из бюретки 50 см³ *n*-бутилацетата и встряхивают. Через 5 мин добавляют 5 см³ раствора роданистого аммония и делительную воронку энергично встряхивают в течение 1 мин.

После расслоения жидкостей водный слой сливают и отбрасывают. К экстракту добавляют 10 см³ раствора хлористого олова и встряхивают в течение 1 мин. Водный слой сливают и отбрасывают, а экстракт еще раз встряхивают с 3–5 см³ раствора хлористого олова.

Водный слой отбрасывают и светопоглощение экстракта измеряют на спектрофотометре при длине волны 470 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале длин волн 440–490 нм. Толщину поглощающего свет слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить значение оптической плотности в пределах прямолинейного участка градуировочного графика.

В качестве раствора сравнения используют *n*-бутилацетат.

Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Из среднего значения оптической плотности анализируемых растворов вычитают среднее значение оптической плотности в контрольном опыте.

Массу молибдена находят по градуировочному графику.

6.4.2 Построение градуировочного графика

6.4.2.1 Построение градуировочного графика при анализе сталей (сплавов), в которых отношение массовой доли вольфрама к массовой доле молибдена менее 8

Для построения в 11 стаканов вместимостью 100–250 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа и в 10 из них приливают последовательно: 0,4; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 см³ стандартного раствора Б молибдена.

В 11 стаканов приливают по 20 см³ смеси кислот и нагревают до растворения навесок железа.

Растворы выпаривают до густых паров хлорной кислоты, охлаждают, разбавляют водой и переносят в мерные колбы вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотные части растворов объемом по 25 см³ помещают в 11 стаканов вместимостью 100 см³, добавляют по 10 см³ раствора ЭДТА, кипятят и после охлаждения переносят в делительные воронки вместимостью 150–200 см³. В каждую делительную воронку приливают 10 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в 6.4.1.6.

При измерении светопоглощения в качестве раствора сравнения используют экстракт, полученный из раствора в одиннадцатой колбе, не содержащей молибден.

6.4.2.2 Построение градуировочного графика при анализе сталей (сплавов), в которых отношение массовой доли вольфрама к массовой доле молибдена равно или более 8

Для построения в 11 мерных колб вместимостью 250 см³ приливают по 25 см³ раствора вольфрама и железа и в 10 из них последовательно добавляют 0,4; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 и 5,0 см³ стандартного раствора Б молибдена. Растворы доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотные части растворов объемом по 25 см³ помещают в 11 делительных воронок вместимостью 150–200 см³. В каждую делительную воронку приливают 10 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в 6.4.1.6.

При измерении светопоглощения в качестве раствора сравнения используют экстракт, полученный из раствора в одиннадцатой колбе, не содержащей молибден.

6.4.2.3 При анализе проб с узким диапазоном массовой доли молибдена допускается построение градуировочного графика по пяти точкам, включающим определяемые концентрации элемента.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям масс молибдена строят градуировочный график.

6.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю молибдена X , в процентах, вычисляют по формуле

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

где m – масса навески стали (сплава), соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г;

m_1 – масса молибдена в анализируемой пробе, определенная по градуировочному графику, г.

7 Фотометрический метод определения молибдена без экстракции (0,10 %–10,0 %)

7.1 Сущность метода

Метод основан на образовании окрашенного комплексного соединения молибдена (V) с роданистым аммонием и измерении светопоглощения раствора при длине волны 470 нм. Молибден (VI) восстанавливают до молибдена (V) тиомочевинной в присутствии сернокислой меди. Железо, хром, никель и другие химические элементы предварительно отделяют от молибдена гидратом окиси натрия.

7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие технические средства, реактивы и растворы:

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:3;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:2, 1:100, 1:4;
- кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484;
- калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³;
- тиомочевина по ГОСТ 6344, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³;
- аммоний роданистый по ГОСТ 19522, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³;
- аммоний лимоннокислый двухзамещенный по ГОСТ 3653, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610;
- железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³;

- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³;

- свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³;

- молибден металлический марки МЧВП;

- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 7.3.

7.3 Подготовка к выполнению анализа

7.3.1 Стандартный раствор аммония молибденовокислого

Для приготовления стандартного раствора: 1,84 г молибденовокислого аммония свежеперекристаллизованного и высушенного при температуре 105 °С помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора устанавливают в соответствии с 6.3.5.1.

7.3.2 Допускается приготовление стандартного раствора молибдена из металлического молибдена.

Для приготовления раствора: 0,5 г металлического молибдена растворяют в 5 см³ серной кислоты и 20 см³ азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4). Раствор выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают и растворяют соли при нагревании в 100 см³ воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора молибдена содержит 0,001 г молибдена.

7.4 Выполнение измерений

7.4.1 Приготовление аликвотной части раствора

7.4.1.1 Навеску стали (сплава) массой 1 г при массовой доле молибдена от 0,1 % до 0,8 % или 0,5 г при массовой доле молибдена от 0,8 % до 6,0 % или 0,25 г при массовой доле молибдена от 6,0 % до 10,0 % помещают в стакан вместимостью 250–300 см³, приливают 20–50 см³ соляной кислоты, 5–10 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

Допускаются другие способы растворения навесок, обеспечивающие полное разложение пробы и не требующие внесения изменений в дальнейшие стадии анализа.

7.4.1.2 Раствор охлаждают, приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до выделения ее паров. Раствор вновь охлаждают, стенки стакана обмывают водой и еще раз выпаривают до выделения паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 80–100 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Осадок кремниевой кислоты отфильтровывают на два фильтра «белая лента», промывают 2–3 раза серной кислотой (разбавленной в соотношении 1:100), присоединяя промывные воды к фильтрату. Полученный раствор (основной) сохраняют.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 700–800 °С. Осадок в тигле смачивают 2–3 каплями воды, прибавляют 2–3 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4), 3–5 см³ фтористоводородной кислоты и содержимое тигля выпаривают до удаления паров серной кислоты. Остаток в тигле сплавляют с 2–3 г пироксернокислого калия, плав растворяют в 20–30 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:3) и раствор присоединяют к основному раствору.

Если сталь содержит ванадий, в раствор добавляют 2–3 г сернокислого закисного железа.

7.4.1.3 Раствор нагревают до температуры 80–90 °С и осторожно, при постоянном перемешивании, отдельными порциями переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, содержащую 100 см³ нагретого до кипения раствора гидроокиси натрия.

Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и дают отстояться осадку в течение 1–2 ч. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр в коническую колбу вместимостью 250 см³, отбрасывая первые порции фильтрата.

7.4.1.4 В две мерные колбы вместимостью 100 см³ каждая отбирают по 10 см³ полученного фильтрата и приливают в каждую колбу 10 см³ раствора лимоннокислого аммония, 30 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2), 2 см³ раствора сернокислой меди и 10 см³ раствора тиомочевины. После прибавления каждого реактива растворы в колбах перемешивают. Через 10 мин к раствору в одной колбе приливают 4 см³ раствора роданистого аммония и перемешивают. Раствор в другой колбе служит в качестве раствора сравнения.

Через 10 мин растворы в колбах доливают водой до метки и перемешивают.

7.4.1.5 Оптическую плотность полученных растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 470 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум пропускания в интервале длин волн 440–490 нм.

Толщину поглощающего свет слоя кюветы выбирают таким образом, чтобы получить оптимальное значение оптической плотности.

Содержание молибдена находят по градуировочному графику. Одновременно с выполнением анализа проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

7.4.2 Построение градуировочного графика

7.4.2.1 Для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена от 0,1 % до 1,5 % в девять стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 1 г карбонильного железа.

В восемь стаканов приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 и 8,0 см³ стандартного раствора молибдена. Далее поступают в соответствии с 7.4.1.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им концентрациям молибдена строят градуировочный график.

7.4.2.2 Для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена от 1,5 % до 6,0 % в восемь стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 0,5 г карбонильного железа; для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена от 6,0 % до 10,0 % в восемь стаканов вместимостью 250–200 см³ помещают по 0,25 г карбонильного железа.

В семь стаканов приливают 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0; 28,0; 30,0 см³ стандартного раствора молибдена. Далее поступают в соответствии с 7.4.1.

При измерении светопоглощения в качестве раствора сравнения используют раствор в восьмом стакане, не содержащий молибден.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям масс молибдена строят градуировочный график.

7.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю молибдена X , в процентах, вычисляют по формуле (2).

8 Гравиметрический метод определения молибдена (3,0 %–10,0 %)

8.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении молибдена в виде молибдата свинца, прокаливании осадка при температуре от 500 °С до 600 °С и взвешивании.

Молибден предварительно отделяют от железа, хрома, никеля и других химических элементов гидроокисью натрия или α -бензоиноксимом.

8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении анализа применяют следующие технические средства, реактивы и растворы:

- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:3, 1:40;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:3, 1:4, 1:100;
- кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484;
- кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор с массовой концентрацией 800–900 г/дм³ и разбавленная в соотношении 1:40;
- кислота лимонная по ГОСТ 3652;
- кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- калий пиросульфидный по ГОСТ 7172;
- вода бромная;
- медь сернокислая по ГОСТ 4165, раствор с массовой концентрацией 0,3 г/дм³;
- аммоний лимоннокислый по согласованной нормативной документации, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³;
- железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148;
- водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор, разбавленный в соотношении 1:15;
- спирт этиловый по ГОСТ 18300;
- α-Бензоиноксим, этанольный раствор, приготовленный в соответствии с 8.3.1;
- промывная жидкость, свежеприготовленная в соответствии с 8.3.2;
- натрий сернистокислый по согласованной нормативной документации, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор, приготовленный в соответствии с 8.3.3;
- аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³;

- метиловый красный, индикатор по согласованной нормативной документации, этанольный раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³;
- универсальная индикаторная бумага.

8.3 Подготовка к выполнению измерений

8.3.1 Этанольный раствор α -Бензоиноксима

Для приготовления раствора: 20 г α -бензоиноксима растворяют в 1 дм³ этилового спирта и фильтруют.

8.3.2 Промывная жидкость (свежеприготовленная)

Для приготовления промывной жидкости: 25–30 см³ этанольного раствора α -Бензоиноксима помещают в стакан вместимостью 1 дм³, добавляют 10 см³ серной кислоты, перемешивают и доливают водой до объема 1 дм³;

8.3.3 Раствор свинца уксуснокислого

Для приготовления раствора: 10 г уксуснокислого свинца растворяют в 20 см³ уксусной кислоты, доливают водой до объема 1 дм³ и перемешивают.

8.4 Выполнение измерений

8.4.1 При анализе сталей (сплавов), не содержащих вольфрам, навеску стали массой 1 г при массовой доле молибдена от 3,0 % до 5,0 % или 0,5 г при массовой доле молибдена от 5,0 % до 10,0 % помещают в стакан вместимостью 250–300 см³, приливают 30–50 см³ соляной кислоты, окисляют 5–10 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения навески.

Допускаются другие способы растворения навесок, обеспечивающие полное разложение пробы и не требующие внесения изменений в дальнейшие стадии анализа.

Раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку добавляют 15–20 см³ соляной кислоты, нагревают и приливают 100–130 см³ горячей воды.

Содержимое стакана нагревают до кипения и отфильтровывают осадок на фильтр «белая лента», содержащий фильтробумажную массу. Фильтр с осадком промывают горячей соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:40) до отрицательной реакции на ионы железа. Фильтрат (основной) оставляют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и сжигают при температуре не выше 400 °С.

В тигель добавляют 2–3 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4) и 2–3 см³ фтористоводородной кислоты, тигель нагревают до прекращения выделения паров серной кислоты и прокаливают при температуре не выше 400 °С. Остаток в тигле сплавляют с 2–3 г пиросернистого калия.

Плав охлаждают, растворяют в 20–30 см³ горячей соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:3). Раствор фильтруют через фильтр «белая лента», фильтр промывают 2–3 раза горячей водой и полученный фильтрат присоединяют к основному фильтрату.

8.4.2 При анализе сталей (сплавов), содержащих вольфрам, навеску стали массой 1 г при массовой доле молибдена от 3,0 % до 5,0 % или 0,5 г при массовой доле молибдена от 5,0 % до 10,0 % помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 30–50 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), окисляют 5–10 см³ азотной кислоты и растворяют при нагревании.

Раствор упаривают до 2/3 первоначального объема, приливают 100 см³ горячей воды и фильтруют через фильтр «белая лента» с добавлением фильтробумажной массы (получаем фильтр с осадком А).

Фильтр с осадком А промывают несколько раз горячей соляной кислотой (разбавленной в соотношении 1:40).

Фильтрат выпаривают досуха, добавляют 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха, операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку в стакане приливают 20 см³ соляной кислоты и 100 см³ горячей воды. Раствор нагревают до кипения и фильтруют через фильтр «белая лента» с добавлением фильтробумажной массы (получаем фильтр с осадком Б).

Фильтр с осадком Б промывают горячим раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:40). Фильтрат сохраняют.

Фильтры с осадком А и Б трехокиси вольфрама и кремнекислоты могут содержать небольшие количества молибдена, которые определяют экстракционно-фотометрическим методом, и полученный результат прибавляют к результату гравиметрического определения.

Фильтры с осадком А и Б помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 20 см³ горячего раствора гидроокиси натрия. Затем приливают 100 см³ горячей воды и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см³. Фильтр промывают горячей водой, содержащей несколько капель гидроокиси натрия. К раствору добавляют 20 см³ раствора лимоннокислого аммония и перемешивают.

Затем прибавляют серную кислоту (разбавленную в соотношении 1:1) до pH 7–8 (по универсальной индикаторной бумаге) и приливают 5 см³ в избыток. Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора, равную 25 см³, помещают в делительную воронку вместимостью 150–200 см³, приливают 10 см³ раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ раствора сернокислой меди, 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают в соответствии с 6.4.1.6.

8.4.3 Отделение молибдена от других химических элементов гидроокисью натрия и определение его в виде молибденовокислого свинца

8.4.3.1 К фильтрату, полученному в соответствии с 8.4.1 или 8.4.2, приливают раствор гидрата окиси натрия до выпадения небольшого осадка, не исчезающего при перемешивании. Осадок растворяют, добавляя в раствор несколько капель серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1).

Если сталь (сплав) содержит ванадий или хром, в раствор добавляют 25 см раствора сернистоокислого натрия.

Раствор нагревают до температуры 80–90 °С и осторожно, при постоянном перемешивании, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, содержащую 100 см³ нагретого до кипения раствора гидроокиси натрия.

Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой, перемешивают и дают отстояться осадку в течение 1–2 ч. Раствор фильтруют через сухой фильтр в стакан или колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть фильтрата, равную 250 см³, помещают в стакан вместимостью 600 см³, прибавляют 2–3 капли раствора метилового красного, соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) до перехода окраски раствора в красный цвет, затем добавляют 2 см³ кислоты в избыток и 20 г уксуснокислого аммония.

8.4.3.2 Раствор нагревают до кипения, приливают при постоянном перемешивании 10–20 см³ (в зависимости от массовой доли молибдена в стали/сплаве) уксуснокислого свинца, кипятят в течение 10–15 мин и, для проверки полноты осаждения, добавляют еще несколько капель уксуснокислого свинца.

Стакан с осадком молибдата свинца выдерживают при температуре 80 °С в течение 1 ч.

Осадок отфильтровывают на два фильтра «белая и синяя лента» и промывают уксусной кислотой (разбавленной в соотношении 1:40) до удаления ионов свинца, а затем горячей водой. Фильтр с осадком помешают в фарфоровый или платиновый,

предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный тигель, высушивают, озоляют при температуре 400 °С, а затем прокаливают при температуре от 500 °С до 600 °С до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

8.4.4 Отделение молибдена от других химических элементов α -бензоиноксимом и определение его в виде молибденовокислого свинца

Фильтрат, полученный в соответствии с 8.4.1 или 8.4.2, упаривают до объема 100 см³, охлаждают и добавляют 0,5–0,8 г сернокислого железа для восстановления ванадия и хрома.

Раствор охлаждают до температуры от 5 °С до 10 °С, медленно добавляют 10 см³ раствора α -бензогноксима, а затем 5 см³ в избыток на каждые 0,01 г молибдена. Раствор перемешивают, добавляют бромную воду до получения желтой окраски и 5 см³ раствора α -бензоиноксима.

Раствор с осадком охлаждают до температуры от 5 °С до 10 °С, периодически перемешивая, добавляют фильтробумажную массу и осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента».

Если первые 50 см³ фильтрата непрозрачны, фильтрование раствора повторяют через тот же фильтр.

Фильтр с осадком промывают промывной жидкостью. Осадок с фильтра смывают водой в стакан, в котором проводилось осаждение. Фильтр сохраняют. В стакан добавляют 10 см³ аммиака и 10 см³ раствора перекиси водорода, приливают воды до объема 75–80 см³ и кипятят до полного удаления пузырьков кислорода.

Раствор фильтруют через тот же фильтр и промывают горячим раствором аммиака. Фильтр отбрасывают. Раствор нейтрализуют соляной кислотой в присутствии индикатора метилового красного, добавляют 2 см³ соляной кислоты в избыток, 40 см³ раствора уксуснокислого аммония с массовой концентрацией 500 г/дм³ и далее анализ выполняют в соответствии с 8.4.3.2.

8.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю молибдена X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0,2613 \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

где m – масса навески стали (сплава), содержащаяся в аликвотной части раствора, г;

m_1 – масса осадка молибденовокислого свинца в анализируемой пробе, г;

m_2 – масса осадка молибденовокислого свинца в контрольном опыте, г;
0,2613 – коэффициент пересчета молибденовокислого свинца на молибден.

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

9.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в смеси серной и фосфорной кислот. После упаривания раствора до появления паров серной кислоты и разбавления водой раствор распыляют в пламя закись азота—ацетилен и измеряют абсорбцию молибдена при длине волны 313,3 нм.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр;
- лампа с полым катодом для определения молибдена;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- баллон с закисью азота;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- смесь соляной и азотной кислот в соотношении 3:1;
- смесь серной и ортофосфорной кислот, приготовленная в соответствии с 9.3.2;
- железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610;
- раствор железа, приготовленный в соответствии с 9.3.3;
- аммоний хлористый по ГОСТ 3773, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³;
- молибден металлический марки МЧВП;
- стандартные растворы молибдена А и Б, приготовленные в соответствии с 9.3.4;
- фильтр «белая лента».

9.3 Подготовка к выполнению измерений

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 313,3 нм.

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

9.3.2 Смесь серной и ортофосфорной кислот

Для приготовления смеси: в мерную колбу вместимостью 1 дм³, содержащую 500 см³ воды, добавляют при непрерывном перемешивании 150 см³ серной кислоты, затем 150 см³ ортофосфорной кислоты. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

9.3.3 Раствор железа

Для приготовления раствора: 25 г карбонильного железа растворяют в 100 см³ соляной кислоты и осторожно окисляют небольшим количеством азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

9.3.4 Стандартные растворы молибдена

9.3.4.1 Приготовление раствора А: 0,5 г металлического молибдена растворяют в 5 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и 20 см³ азотной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4) при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,001 г молибдена.

9.3.4.2 Приготовление раствора Б: 25 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00025 г молибдена.

Раствор готовят в день применения.

9.4 Выполнение измерений

9.4.1 Приготовление аликвотной части раствора

9.4.1.1 Навеску стали (сплава) массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, добавляют 30 см³ смеси серной и фосфорной кислот и нагревают. После растворения навески стали (сплава) раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания, и упаривают до появления паров серной кислоты.

Если сталь не растворяется в смеси серной и фосфорной кислот, то навеску стали (сплава) растворяют в 30–50 см³ смеси соляной и азотной кислот при нагревании. Раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают, а затем добавляют 30 см³ смеси серной и фосфорной кислот, упаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают.

Допускаются другие способы растворения навесок, обеспечивающие полное разложение пробы и не требующие внесения изменений в дальнейшие стадии анализа.

9.4.1.2 В стакан прибавляют 30–40 см³ воды, нагревают до растворения солей и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор отфильтровывают через сухой фильтр «белая лента», отбрасывая первые две порции фильтрата.

Аликвотные части раствора помещают в мерные колбы вместимостью 100 см³, прибавляют раствор железа в количестве, указанном в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля молибдена, %	Содержание молибдена в анализируемом растворе, мкг/см ³	Разбавление основного раствора, см ³	Фактор разбавления	Объем раствора железа, см ³
От 0,01 до 0,50 включ.	От 0,5 до 25	100	1	0
Св. 0,50 » 2,5 включ.	» 5 » 25	20/100	5	8
» 2,5 » 5,0 включ.	» 12,5 » 25	10/100	10	9

Затем прибавляют 10 см³ раствора хлористого аммония, доводят до метки водой и перемешивают.

В раствор контрольного опыта вводят 10 см³ раствора железа и все остальные растворы, применяемые во время проведения анализа.

Допускается другое разбавление растворов таким образом, чтобы окончательная концентрация молибдена находилась в интервале, соответствующем прямолинейному участку градуировочного графика.

9.4.1.3 Распыляют в пламя раствор контрольного опыта, а затем анализируемые растворы в порядке увеличения концентрации молибдена до получения стабильных показаний для каждого раствора.

Перед введением в пламя каждого анализируемого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки. Из среднего значения оптической плотности анализируемого раствора вычитают среднее значение оптической плотности контрольного опыта.

Массу молибдена находят по градуировочному графику.

9.4.2 Построение градуировочного графика

9.4.2.1 В семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 10 см³ раствора железа и в шесть из них последовательно приливают 0,2; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,05; 0,25; 0,625; 1,25; 1,875 и 2,5 мг молибдена. Седьмой стакан служит для проведения контрольного опыта.

В каждый стакан приливают 30 см³ смеси серной и фосфорной кислот. Раствор нагревают, окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту, и упаривают до появления паров серной кислоты.

После охлаждения добавляют 30–40 см³ воды, нагревают до растворения солей и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ раствора хлористого аммония, доливают водой до метки и перемешивают.

9.4.2.2 Прибор настраивают на резонансную линию 313,3 нм. Растворы вводят в пламя в порядке увеличения концентрации молибдена, начиная с раствора контрольного опыта.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

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

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям масс молибдена строят градуировочный график.

9.5 Обработка результатов измерений

9.5.1 Массовую долю молибдена X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (4)$$

где m – масса навески стали (сплава), содержащаяся в 100 см³ анализируемого раствора, г;

m_1 – масса молибдена в анализируемой пробе, определенная по градуировочному графику, г.

10 Контроль стабильности градуировочных характеристик

10.1 Контроль стабильности градуировочных характеристик осуществляют не реже одного раза в смену для верхнего и нижнего пределов диапазона измерений с помощью СО или однородных проб.

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

Для СО (пробы) выполняют два измерения в условиях повторяемости и проверяют приемлемость полученных результатов измерений в соответствии с пунктом 10.2.

10.2 Если результаты признаны приемлемыми, вычисляют среднее арифметическое значение массовой доли химического элемента (молибдена) C , в процентах, и разность ΔC по формуле:

$$\Delta C = C_0 - C, \quad (5)$$

где C_0 – значение массовой доли химического элемента в СО (пробе), полученное при построении градуировочной характеристики, %.

10.3 Если ΔC превышает допускаемое значение $\delta_{СТ}$ в соответствии с таблицей А.1, измерения повторяют. Если при повторных измерениях ΔC превышает допускаемое значение, осуществляют восстановление градуировочной характеристики.

11 Выполнение измерений, контроль приемлемости результатов

11.1 Выполняют два измерения массовой доли молибдена в пробе в условиях повторяемости.

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

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела r ,

$$|C_1 - C_2| \leq r \quad (6)$$

результаты признают приемлемыми и в качестве окончательно приводимого результата принимают среднее арифметическое значение двух измерений.

11.3 Если условие (6) не выполняется, проводят еще одно измерение и вычисляют разность между максимальным C_{\max} и минимальным C_{\min} результатами измерений.

Полученное значение сравнивают с критическим диапазоном $CR_{0.95}$ в соответствии с таблицей А.1.

Если абсолютное расхождение между результатами трех измерений не превышает предела $CR_{0.95}$, определенного по формуле (7),

$$|C_{\max} - C_{\min}| \leq CR_{0.95} \quad (7)$$

где C_{\max} – максимальное значение трех измерений, %;

C_{\min} – минимальное значение трех измерений, %,

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

11.4 Если условие (7) не выполняется, результаты измерений располагают в ряд по возрастанию ($C_1 < C_2 < C_3$) и в качестве окончательного результата принимают значение второго наименьшего измерения (C_2) с последующим выяснением и устранением причин повышенного разброса результатов.

11.5 Числовое значение результата анализа должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и соответствующее значение характеристики погрешности результата анализа $\Delta (U)$, приведенное в таблице А.1.

12 Контроль качества результатов измерений

12.1 Контроль правильности результатов анализа

12.1.1 Контроль правильности проводят по результатам воспроизведения аттестованных значений массовой доли химических элементов в ГСО или СОП. Норматив контроля правильности результатов K_T представлен в таблице А.1.

12.1.2 Число результатов при контроле правильности должно быть не менее 0,3 % общего числа определений за контролируемый период.

12.1.3 Правильность измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов, превышающих допустимое значение K_T , составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов.

12.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

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

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

12.2.3 Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализов, превышающих допустимое 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 характеристика погрешности (расширенная неопределенность) результата измерений не превысит значения $\Delta(U)$, приведенного в таблице А.1.

13 Оформление результатов измерений

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

Совместно с результатом измерений представляют характеристику погрешности Δ (расширенную неопределенность U) и представляют в виде

$$\bar{C} \pm \Delta(U), \quad (8)$$

где \bar{C} – результат измерения химического элемента в пробе, %;

$\Delta(U)$ – значение характеристики погрешности результата измерений (расширенная неопределенность), %.

Примечание – Вместо указания характеристики погрешности (расширенной неопределенности) допускается сопровождать результат ссылкой на настоящий стандарт.

14 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

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

15 Требования к квалификации персонала

Выполнение измерений может производить оператор, владеющий техникой работы с химическими реактивами и на соответствующем приборе в зависимости от применяемого метода определения молибдена.

16 Требования безопасности

При выполнении измерений следует соблюдать следующие требования безопасности:

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;
- организацию обучения работающих безопасности труда по 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)

Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля

Таблица А.1

В процентах

Массовая доля химического элемента C	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$ ($P = 0,95$)	Предел повторяемости r ($P = 0,95$)	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0.95}$ ($P = 0,95$)	Предел воспроизводимости R ($P = 0,95$)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\bar{\delta}_{ст}$ ($P = 0,90$)	Норматив контроля правильности K_T ($P = 0,90$)	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности R_L ($P = 0,95$)
От 0,01 » 0,02 включ.	0,003	0,003	0,004	0,005	0,003	0,003	0,004
Св.0,02 » 0,05 »	0,006	0,005	0,007	0,008	0,005	0,005	0,007
» 0,05 » 0,10 »	0,008	0,008	0,010	0,012	0,007	0,007	0,010
» 0,10 » 0,20 »	0,012	0,012	0,015	0,018	0,010	0,010	0,015
» 0,20 » 0,50 »	0,022	0,021	0,026	0,031	0,018	0,018	0,026
» 0,50 » 1,0 »	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04
» 1,0 » 2,0 »	0,05	0,05	0,06	0,07	0,04	0,04	0,06
» 2,0 » 5,0 »	0,08	0,08	0,09	0,11	0,07	0,07	0,09
» 5,0 » 10,0 »	0,12	0,12	0,14	0,17	0,10	0,10	0,14

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 91–2019 Государственная система обеспечения единства измерений. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы

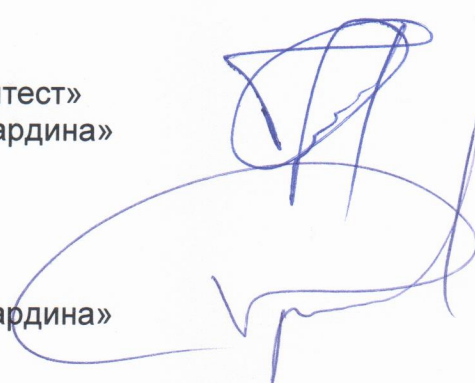
УДК 669.15–194:546.77:006.354

МКС 77.080.20

Ключевые слова: легированная сталь, нержавеющая сталь, сплав, массовая доля, молибден, фотометрический метод с экстракцией, фотометрический метод без экстракции, гравиметрический метод, атомно-абсорбционный метод

Заместитель директора НИЦ «Металтест»
ГНЦ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»

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



К.А. Чудный

С.А. Горшков