



**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ**

ГОСТ
12349 —
202_
*(Проект,
окончательная
редакция)*

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ

Методы определения вольфрама

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

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 12349-83

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 Экстракционно-фотометрический метод определения вольфрама (0,002 % – 0,5 %)	
7 Фотометрический метод определения вольфрама (0,10 % – 6,0 %)	
8 Фотометрический метод определения вольфрама на фоне сопутствующих элементов (0,30 % – 18,0 %)	
9 Гравиметрический метод определения вольфрама (3,0 % – 20,0 %)	
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	

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И НЕРЖАВЕЮЩИЕ

Методы определения вольфрама

Alloyed and stainless steel. Methods of tungsten determination

Дата введения — 202 — —

1 Область применения

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

- экстракционно-фотометрический – при массовой доле вольфрама от 0,002 % до 0,5 %;
- фотометрический – при массовой доле вольфрама от 0,10 % до 6,0 %;
- фотометрический на фоне сопутствующих элементов – при массовой доле вольфрама от 0,30 % до 18,0 %;
- гравиметрический – при массовой доле вольфрама от 3,0 % до 20,0 %.

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 61 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

- ГОСТ 199 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия
- ГОСТ 860 Олово. Технические условия
- ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия
- ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 3765 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия
- ГОСТ 4139 Реактивы. Калий роданистый. Технические условия
- ГОСТ 4197 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия
- ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4208 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия
- ГОСТ 4220 Реактивы. Калий двуххромовокислый. Технические условия
- ГОСТ 4221 Реактивы. Калий углекислый. Технические условия
- ГОСТ 4223 Реактивы. Калий сернокислый кислый. Технические условия
- ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4332 Реактивы. Калий углекислый – натрий углекислый. Технические условия
- вия
- ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 5456 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия
- ГОСТ 5845 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия
- вия
- ГОСТ 5962 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия
- ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия
- ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия
- ГОСТ 9336 Реактивы. Аммоний ванадиево-кислый мета. Технические условия
- ГОСТ 10067 Реактивы. Калий фтористый кислый. Технические условия
- ГОСТ 10484 Реактивы. Кислота фтористоводородная. Технические условия
- ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 11293 Желатин. 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 16099 Ниобий в слитках. Технические условия

ГОСТ 16100 Ниобий в штабиках. Технические условия

ГОСТ 17746 Титан губчатый. Технические условия

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

ГОСТ 19627 Гидрохинон (парадиоксибензол). Технические условия

ГОСТ 19807 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки

ГОСТ 20015 Хлороформ. Технические условия

ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 22867 Реактивы. Аммоний азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 27067 Реактивы. Аммоний роданистый. 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 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 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, рекомендациям по межгосударственной стандартизации [1], [2], [3], [4] и стандарту ИСО [5], а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 аликвотная 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 темного 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 вольфрама 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 (вольфрама) в пробе;

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

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

m – масса навески стали;

m_s – сумма массы вольфрама, определенной по градуировочному графику, и массы, введенной в раствор сравнения;

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

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

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

V – исходный объем испытуемого раствора в мерной колбе;

V_1 – объем аликвотной части исходного испытуемого раствора;

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;

$\delta_{\text{ст}}$ – 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 Экстракционно-фотометрический метод определения вольфрама (0,002 % – 0,5 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на образовании ионного ассоциата роданидного комплекса вольфрама (V) с триметилцетиламмонием (или с цетилпиридином), экстракции его хлороформом и последующем измерении оптической плотности экстракта.

Масса вольфрама составляет 10–100 мкг в 25 см³ экстракта. Концентрация соляной кислоты в водной фазе 8 моль/дм³ обеспечивает кислотность среды, оптимальную для образования окрашенного соединения вольфрама.

Влияние железа и молибдена устраняют введением в раствор восстановителей: треххлористого титана и двуххлористого олова; влияние ниобия — промыванием экстракта бифторидом калия

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 1:1 и 2:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- олово двуххлористое 2-водное по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³, приготовленный в соответствии с 6.3.1;
- титан треххлористый по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор приготовленный в соответствии с 6.3.2;
- титан металлический по ГОСТ 19807;

- цинк гранулированный по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 440 г/дм³;
- ниобий по ГОСТ 16099 или ГОСТ 16100, раствор с массовой концентрацией 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 6.3.3;
- натрий вольфрамвокислый 2-водный по ГОСТ 18289;
- стандартные растворы вольфрама А, Б и В, приготовленные в соответствии с 6.3.4;
- хлороформ по ГОСТ 20015;
- триметилцетиламмоний бромистый, раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, или N-цетилпиридиний хлористый, раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, приготовленные в соответствии с 6.3.5 и 6.3.6 соответственно;
- гидрохинон (парадиоксибензол) по ГОСТ 19627, раствор в хлороформе с массовой концентрацией 0,65 г/дм³, приготовленный в соответствии с 6.3.7;
- спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962;
- калий фтористый кислый (бифторид) по ГОСТ 10067;
- железо карбонильное радиотехническое марки Пс по ГОСТ 13610;
- калий роданистый по ГОСТ 4139, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.3 Подготовка к анализу

6.3.1 Приготовление раствора двухлористого 2-водного олова с массовой концентрацией 100 г/дм³

10 г двухлористого олова растворяют в 100 см³ соляной кислоты при слабом нагревании.

6.3.2 Приготовление раствора треххлористого титана

6.3.2.1 Свежеприготовленный раствор: 5 см³ раствора треххлористого титана смешивают с 45 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 2:1), прибавляют 2 гранулы металлического цинка до просветления фиолетового окрашивания раствора.

6.3.2.2 Раствор для хранения: 0,5 г металлического титана растворяют в 20 см³ соляной кислоты. Раствор охлаждают и сохраняют в склянке из темного стекла с притертой пробкой. Перед употреблением раствор разбавляют в соотношении 1:5 соляной кислотой и добавляют 2 гранулы металлического цинка до просветления фиолетового окрашивания раствора.

6.3.3 Приготовление раствора ниобия с массовой концентрацией 0,001 г/см³

0,25 г ниобия сплавляют с 2–3 г калия углекислого – натрия углекислого при температуре 1000 °С. Тигель с плавом помещают в стакан, плав выщелачивают в воде при нагревании. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

6.3.4 Приготовление стандартных растворов вольфрама

6.3.4.1 Раствор А: 1,7942 г вольфрамовокислого натрия растворяют в 50 см³ воды, прибавляют 50 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 440 г/дм³, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Примечание – Навеску вольфрамовокислого натрия следует скорректировать с учетом его чистоты, указанной в паспорте реактива.

Массовая концентрация вольфрама в растворе А равна 0,001 г/см³.

Раствор А хранят в посуде из полиэтилена.

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

Массовая концентрация вольфрама в растворе Б равна 0,0001 г/см³.

Раствор Б готовят перед применением и хранят в посуде из полиэтилена

6.3.4.3 Раствор В: 10 см³ раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация вольфрама в растворе В равна 0,00001 г/см³.

Раствор В готовят перед применением и хранят в посуде из полиэтилена.

6.3.5 Приготовление раствора бромистого триметилцетиламмония с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³

0,369 г триметилцетиламмония бромистого растворяют в 100 см³ воды при слабом нагревании.

6.3.6 Приготовление раствора хлористого N-цетилпиридиния с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³

0,339 г цетилпиридиния хлористого растворяют в 100 см³ воды без нагревания.

6.3.7 Приготовление раствора гидрохинона (парадиоксибензола) в хлороформе с массовой концентрацией 0,65 г/дм³

0,65 г гидрохинона растворяют при перемешивании в 80 см³ этилового спирта, прибавляют 920 см³ хлороформа и перемешивают.

6.4 Проведение анализа

6.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

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

Таблица 1

Массовая доля вольфрама в стали, %	Масса навески стали, г	Аликвотная часть приготовленного раствора пробы, отбираемая для измерения, см ³
От 0,002 до 0,005 включ.	1,0	Вся навеска
Св. 0,005 до 0,010 включ.	0,5	Вся навеска
Св. 0,010 до 0,050 включ.	1,0	10
Св. 0,050 до 0,10 включ.	0,5	10
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,5	5
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,3	5

6.4.1.2 Дробную навеску стали помещают в коническую колбу или стакан вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ соляной кислоты, 1 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

Приливают 10 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), 5 см³ ортофосфорной кислоты и дважды выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают до комнатной температуры, соли растворяют в 15–20 см³ воды.

При анализе проб с массовой долей вольфрама от 0,010 % до 0,50 %, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента».

6.4.1.3 Аликвотную часть фильтрата, полученного по 6.4.1.2, отобранную в соответствии с таблицей 1, помещают в стакан вместимостью 100 см³ или 250 см³ и разбавляют водой приблизительно до объема 20 см³.

Затем в раствор аликвотной части или в весь раствор пробы добавляют 12 см³ соляной кислоты (для получения кислотности по соляной кислоте 8 моль/дм³), 15 см³ раствора двухлористого олова и 10 см³ раствора треххлористого титана.

6.4.1.4 Полученный раствор кипятят в течение 5 мин, охлаждают и переносят в делительную воронку вместимостью 100–200 см³, обмывая стенки стакана 10 см³ разбавленной соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1).

К раствору в делительной воронке прибавляют 1 см³ раствора триметилдетилламмония бромистого (или цетилпиридиния хлористого) и 2 см³ раствора роданистого калия.

Экстрагируют ионный ассоциат в течение 1 мин, прибавляя 25,0 см³ хлороформа, содержащего гидрохинон.

6.4.1.5 Экстракт фильтруют через слой ваты в кювету и измеряют оптическую плотность экстракта на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 390 до 420 нм, используя в качестве раствора сравнения хлороформ, содержащий гидрохинон.

По разности значений оптической плотности растворов пробы и контрольного опыта (см. 6.4.1.7) определяют массу вольфрама в аликвотной части раствора пробы, используя градуировочный график, построенный по 6.4.2.

6.4.1.6 Если образец стали содержит ниобий, экстракт сливают в полиэтиленовый сосуд, прибавляют 1 г бифторида калия и встряхивают в течение 30 с. Экстракт фильтруют через вату и измеряют оптическую плотность, как указано в 6.4.1.5.

6.4.1.7 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

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

6.4.1.8 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 вольфрама в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

6.4.2 Построение градуировочного графика

6.4.2.1 Для построения градуировочного графика в стаканы вместимостью 250 см³ помещают навеску карбонильного железа 0,5 г и прибавляют:

- 1,0; 2,0; 5,0; 8,0 см³ раствора В вольфрама – при массовой доле вольфрама менее 0,01 % или

- 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 см³ раствора Б вольфрама – при массовой доле вольфрама от 0,01 % до 0,5 %,

приливают раствор ниобия, если он присутствует в пробе в количестве, соответствующем его массе в навесках проб. Далее поступают начиная с 6.4.1.2.

При построении градуировочного графика аликвотная часть раствора соответствует 10 см³.

6.4.2.2 В качестве раствора сравнения применяют хлороформ, содержащий гидрохинон.

6.4.2.3 Градуировочный график строят по найденным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам вольфрама.

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

6.5 Обработка результатов

6.5.1 Массовую долю вольфрама 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 вольфрама в аликвотной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику, мг;

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

V_1 – объем аликвотной части исходного испытуемого раствора, см³;

m – масса навески стали, г.

6.5.2 Массовую долю вольфрама 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 вольфрама, %;

A_x – оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

A_0 – оптическая плотность раствора СО.

7 Фотометрический метод определения вольфрама (0,10 % – 6,0 %)

7.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в солянокислой среде окрашенного в зелено-желтый цвет комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданистым аммонием в присутствии восстановителя треххлористого титана и измерении

оптической плотности раствора на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 390 до 420 нм.

Железо, хром и никель предварительно отделяют гидроксидом натрия.

Метод применим для сталей, в которых содержание молибдена и ванадия превышает содержание вольфрама не более чем в 10 раз.

7.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 2:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- смесь серной и ортофосфорной кислот, приготовленная в соответствии с 7.3.1;
- двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208;
- гидроокись натрия по ГОСТ 4328, растворы с массовой концентрацией 20 г/дм³, 40 г/дм³, 200 г/дм³;
- аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³ свежеприготовленный;
- титан треххлористый по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор приготовленный в соответствии с 6.3.2;
- железо карбонильное радиотехническое марки Пс по ГОСТ 13610;
- цинк гранулированный по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- натрий вольфрамвокислый 2-водный по ГОСТ 18289;
- стандартный раствор вольфрама с массовой концентрацией 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 7.3.2;
- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765;
- раствор молибденовокислого аммония с массовой концентрацией молибдена 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 7.3.3;

- аммоний ванадиевокислый (мета) по ГОСТ 9336;
- раствор ванадиевокислого (мета) аммония с массовой концентрацией ванадия 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 7.3.4;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

7.3 Подготовка к анализу

7.3.1 Приготовление смеси серной и ортофосфорной кислот

К 600 см³ воды осторожно при перемешивании приливают 150 см³ серной кислоты и затем 150 см³ ортофосфорной кислоты. Охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

7.3.2 Приготовление стандартного раствора вольфрама с массовой концентрацией 0,001 г/см³

1,7942 г вольфрамовокислого натрия растворяют в 100 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 20 г/дм³. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки раствором гидроокиси натрия с массовой концентрацией 20 г/дм³, перемешивают.

Примечание – Навеску вольфрамовокислого натрия следует скорректировать с учетом его чистоты, указанной в паспорте реактива.

Массовая концентрация вольфрама в растворе равна 0,001 г/см³.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

7.3.3 Приготовление раствора молибденовокислого аммония с массовой концентрацией молибдена 0,001 г/см³

1,8402 г аммония молибденовокислого помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация молибдена в растворе равна 0,001 г/см³.

7.3.4 Приготовление раствора ванадиевокислого (мета) аммония с массовой концентрацией ванадия 0,001 г/см³

2,296 г аммония ванадиевокислого растворяют при нагревании в 10 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:4), разбавляют водой до 1 дм³, перемешивают.

Массовая концентрация ванадия в растворе равна 0,001 г/см³.

7.4 Проведение анализа

7.4.1 Приготовление анализируемой пробы и проведение анализа

7.4.1.1 В зависимости от массовой доли вольфрама в стали отбирают для анализа навески:

- при массовой доле вольфрама от 0,1 % до 1,0 % — 1 г;
- при массовой доле вольфрама от 1,0 % до 3,0 % — 0,5 г;
- при массовой доле вольфрама от 3,0 % до 6,0 % — 0,25 г.

7.4.1.2 Навеску стали помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до растворения навески.

После растворения навески содержимое стакана охлаждают, приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Стенки стакана осторожно обмывают водой и снова выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. После охлаждения раствор осторожно разбавляют водой до объема 100 см³ и нагревают до растворения осадка солей.

При анализе сталей, содержащих ванадий, к раствору добавляют 1–2 г соли Мора.

7.4.1.3 К полученному раствору приливают 90 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³, содержимое стакана переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Через 20–30 мин часть раствора фильтруют через два сухих фильтра «белая лента». Первые порции фильтрата отбрасывают.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают аликвотную часть полученного фильтрата, равную 20 см³ (при массовой доле вольфрама от 0,1 % до 0,5 %) и 10 см³ (при массовой доле вольфрама свыше 0,5 % до 6,0 %), приливают 15 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 40 г/дм³, 2 см³ раствора роданистого аммония, 45 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 2:1), перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

7.4.1.4 К содержимому колбы добавляют 12–15 капель раствора треххлористого титана порциями по 4–5 капель, тщательно перемешивая раствор после каждого прибавления реактива.

При анализе сталей, содержащих молибден, раствор треххлористого титана добавляют порциями по 4–5 капель через 0,5–1 мин до исчезновения окраски комплексного соединения молибдена с роданид-ионом и добавляют 5 капель в избыток.

Колбу с раствором оставляют на 10 мин до образования устойчивой желто-зеленой окраски, затем доливают до метки раствор соляной кислотой (разбавленной в соотношении 2:1), перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре в области светопропускания от 390 до 420 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

7.4.1.5 После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят массу вольфрама по градуировочному графику.

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

7.4.2 Построение градуировочных графиков

7.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле вольфрама от 0,1 % до 1,0 %

В шесть стаканов вместимостью 300 см³ каждый помещают по 1 г карбонильного железа или низкоуглеродистой стали, не содержащих вольфрам.

В пять стаканов приливают последовательно 1; 2; 3; 4; 5 см³ стандартного раствора вольфрама, приготовленного по 7.3.2.

При анализе сталей, содержащих молибден и/или ванадий, во все шесть стаканов прибавляют растворы с массовой концентрацией молибдена и/или ванадия по 0,001 г/см³, приготовленные по 7.3.3 и 7.3.4 соответственно, в таких количествах, чтобы масса молибдена и/или ванадия в измеряемых градуировочных растворах была эквивалентна массе этих химических элементов в измеряемых растворах пробы.

Затем приливают по 30 см³ соляной кислоты, по 10 см³ азотной кислоты, накрывают стаканы часовым стеклом и нагревают до растворения навески.

Содержимое стаканов охлаждают, приливают по 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Стенки стаканов осторожно обмывают водой и снова выпаривают растворы до выделения паров серной кислоты.

После охлаждения растворы осторожно разбавляют водой до объема 100 см³ и нагревают до растворения осадка солей и далее поступают, как описано начиная с 7.4.1.2 со слов «при анализе сталей, содержащих ванадий, к раствору добавляют».

В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности используют раствор карбонильного железа в шестом стакане без добавления стандартного раствора вольфрама.

7.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле вольфрама от 1,0 % до 6,0 %

В семь стаканов вместимостью 300 см³ каждый помещают по 0,5 г карбонильного железа или низкоуглеродистой стали, не содержащих вольфрам.

В шесть стаканов приливают последовательно 5; 7; 9; 11; 13; 15 см³ стандартного раствора вольфрама.

При анализе сталей, содержащих молибден и/или ванадий, во все семь стаканов прибавляют растворы с массовой концентрацией молибдена и/или ванадия по 0,001 г/см³, приготовленные по 7.3.3 и 7.3.4 соответственно, в таких количествах, чтобы масса молибдена и/или ванадия в измеряемых градуировочных растворах была эквивалентна массе этих химических элементов в измеряемых растворах пробы.

Затем приливают в семь стаканов по 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и далее поступают, как описано начиная с 7.4.1.2 со слов «и выпаривают до выделения паров серной кислоты».

В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности используют раствор карбонильного железа в седьмом стакане без добавления стандартного раствора вольфрама.

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

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

7.5 Обработка результатов

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

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

8 Фотометрический метод определения вольфрама на фоне сопутствующих элементов (0,30 % – 18,0 %)

8.1 Сущность метода

Метод основан на образовании в солянокислой среде окрашенного в зелено-вато-желтый цвет комплексного соединения пентавалентного вольфрама с роданистым аммонием в присутствии восстановителей (двухлористого олова и трехвалентного титана) в растворе соляной кислоты с молярной концентрацией 4-6 моль/дм³ и последующем измерении оптической плотности раствора.

Вольфрам определяют на фоне сопутствующих элементов – молибдена и ванадия.

Влияние молибдена и ванадия компенсируется введением их в раствор градуировочного графика, в варианте дифференциальной фотометрии – введением их в раствор сравнения.

8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 2:1;
- кислота азотная по ГОСТ 4461;
- кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная в соотношении 1:1 и 1:9;
- гидроокись натрия по ГОСТ 4328, растворы с массовой концентрацией 40 г/дм³, 200 г/дм³;
- калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³;
- олово двухлористое 2-водное по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³, приготовленный в соответствии с 8.3.1;
- олово гранулированное по ГОСТ 860;
- аммоний роданистый по ГОСТ 27067, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³, свежеприготовленный;

- титан треххлористый по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор приготовленный в соответствии с 8.3.2;

- железо карбонильное радиотехническое марки Пс по ГОСТ 13610;

- натрий вольфрамвокислый 2-водный по ГОСТ 18289;

- стандартный раствор вольфрама с массовой концентрацией 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 7.3.2;

- аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор с массовой концентрацией молибдена 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 7.3.3;

- аммоний ванадиевокислый (мета) по ГОСТ 9336, раствор с массовой концентрацией ванадия 0,001 г/см³, приготовленный в соответствии с 8.3.3;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

8.3 Подготовка к анализу

8.3.1 Приготовление раствора двуххлористого 2-водного олова с массовой концентрацией 250 г/дм³

250 г двуххлористого олова растворяют в 200 см³ соляной кислоты, разбавляют до 1 дм³ водой, перемешивают. Раствор фильтруют и прибавляют 2–3 гранулы олова металлического.

8.3.2 Приготовление раствора треххлористого титана

Одну объемную часть раствора треххлористого титана разбавляют 75 частями серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:9).

Раствор готовят перед употреблением.

8.3.3 Приготовление раствора ванадиевокислого (мета) аммония с массовой концентрацией ванадия 0,001 г/см³

2,3 г аммония ванадиевокислого (мета) растворяют в 50 см³ воды, добавляют 150 см³ азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация ванадия в растворе равна 0,001 г/см³.

8.4 Проведение анализа

8.4.1 Вариант спектрофотометрии при массовой доле вольфрама от 0,30 % до 10,0 %

8.4.1.1 Отбирают дробную навеску стали массой, в зависимости от массовой доли вольфрама, в соответствии с таблицей 2.

Таблица 2

Массовая доля вольфрама в стали, %	Масса навески стали, г	Аликвотная часть раствора пробы, отбираемая для измерений, см ³
От 0,30 до 1,0 включ.	1,00	10
Св. 1,0 до 3,0 включ.	0,50	5
Св. 3,0 до 6,0 включ.	0,25	5
Св. 6,0 до 10,0 включ.	0,25	2

8.4.1.2 Дробную навеску стали помещают в стакан, прибавляют 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1) и кипятят до полного растворения навески, затем прибавляют 20 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения полученного раствора соли растворяют в 50 см³ воды при нагревании.

К охлажденному раствору прибавляют раствор гидроокиси натрия с массовой концентрацией 200 г/дм³ до выпадения осадка гидроксида железа и 10 см³ в избыток, прибавляют 20 см³ раствора калия-натрия виннокислого и 25 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1).

Раствор тщательно перемешивают после добавления каждого реактива.

Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

8.4.1.3 Аликвотную часть раствора, отобранную в соответствии с таблицей 2, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2 см³ раствора двухлористого олова. Через 2 мин прибавляют 15 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 40 г/дм³, 45 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 2:1), 2 см³ раствора роданистого аммония и 2 см³ раствора треххлористого титана, через 5 мин разбавляют водой до метки и перемешивают.

8.4.1.4 Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре в области длин волн 390–420 нм или на спектрофотометре при длине волны 400–410 нм.

В качестве раствора сравнения используют аликвотную часть раствора, содержащую все реактивы, кроме роданистого аммония и треххлористого титана.

8.4.1.5 Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности анализируемого раствора.

8.4.1.6 Для построения градуировочного графика в стаканы помещают навеску карбонильного железа, растворы ванадия и молибдена в количестве, соответствующем их массе в навеске анализируемого образца, стандартный раствор вольфрама в возрастающих количествах с таким расчетом, чтобы масса вольфрама в испытуемой пробе была в середине графика, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1) и далее поступают начиная с 8.4.1.2 со слов «и кипятят до полного растворения навески».

8.4.2 Вариант дифференциальной фотометрии при массовой доле вольфрама от 10,0 % до 18,0 %

8.4.2.1 Навеску стали массой 0,5 г помещают в стакан, прибавляют 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1) и далее поступают, как описано в 8.4.1.2 начиная со слов «и кипятят до полного растворения навески».

8.4.2.2 Аликвотную часть раствора объемом 5 см³, содержащую 1100–2000 мкг вольфрама, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 2 см³ раствора двухлористого олова. Через 2 мин прибавляют 15 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 40 г/дм³, 45 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 2:1), 2 см³ раствора роданистого аммония и 2 см³ раствора треххлористого титана, через 5 мин разбавляют водой до метки и перемешивают.

8.4.2.3 Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 10–30 мм в области волн 390–420 нм относительно раствора сравнения, приготовленного по 8.4.2.4.

8.4.2.4 Для приготовления раствора сравнения в стакан помещают навеску карбонильного железа, растворы ванадия и молибдена в количествах, соответствующих их массе в навеске анализируемого образца, 40–50 см³ стандартного раствора вольфрама с массовой концентрацией 0,001 г/см³, прибавляют 30 см³ смеси соляной и азотной кислот (в соотношении 3:1) и далее поступают, как описано в 8.4.1.2 начиная со слов «и кипятят до полного растворения навески» и 8.4.2.2.

8.4.2.5 Для построения градуировочного графика к алиquotной части раствора сравнения прибавляют стандартный раствор вольфрама с массовой концентрацией 0,0001 г/см³ в возрастающих количествах с таким расчетом, чтобы масса вольфрама в испытуемой пробе была в середине графика, прибавляют 2 см³ раствора двухлористого олова, через 2 мин прибавляют 15 см³ раствора гидроокиси натрия с массовой концентрацией 40 г/дм³, 45 см³ соляной кислоты (разбавленной в соотношении 2:1),

2 см³ раствора роданистого аммония и 2 см³ треххлористого титана. Через 5 мин разбавляют до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин относительно раствора сравнения.

8.4.3 Градуировочный график строят по найденным значениям оптической плотности и соответствующим значениям массы вольфрама в стандартных растворах, добавленных к аликвотной части раствора сравнения.

8.4.4 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 вольфрама в СО и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза.

8.5 Обработка результатов

8.5.1 Массовую долю вольфрама в пробе стали X , в процентах, найденную по градуировочному графику, вычисляют:

- при проведении анализа проб с массовой долей вольфрама от 0,30 % до 10,0 % (см. 8.4.1) – как указано в 6.5.1;

- при проведении анализа проб с массовой долей вольфрама от 10,0 % до 18,0 % (см. 8.4.2) – по формуле

$$X = \frac{m_s \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

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

m_s – сумма массы вольфрама, определенной по градуировочному графику, и массы, введенной в раствор сравнения, г.

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

9 Гравиметрический метод определения вольфрама (3,0 % – 20,0 %)

9.1 Сущность метода

Метод основан на гидролитическом осаждении вольфрамовой кислоты в присутствии желатина и гравиметрическом определении вольфрама в виде триоксида воль-

фрама с введением поправок на содержание вольфрама в фильтрате от вольфрамовой кислоты, определяемого фотометрическим методом, и поправок на содержание примесей: Fe_2O_3 ; TiO_2 ; Cr_2O_3 ; MoO_3 ; V_2O_5 ; Ta_2O_5 ; Nb_2O_5 в трехокиси вольфрама.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

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

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:10 и раствор с молярной концентрацией 3 моль/дм³;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:1;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная в соотношении 1:1, 1:2, 1:3, 1:5 и 1:9;
- кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484, раствор с массовой концентрацией 400 г/дм³;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный в соотношении 1:3 и 1:1;
- желатин пищевой по ГОСТ 11293, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³;
- натрий углекислый по ГОСТ 83 и раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³;
- калий сернокислый кислый по ГОСТ 4223;
- железо карбонильное радиотехническое марки Пс по ГОСТ 13610;
- стандартные растворы железа А, Б, приготовленные в соответствии с 9.3.1;
- гидроксид аммиака гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³;
- 1,10-фенантролин по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 1,5 г/дм³;
- кислота уксусная по ГОСТ 61;
- натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор, приготовленный в соответствии с 9.3.2;
- смесь реакционная, приготовленная в соответствии с 9.3.3;
- кислота аскорбиновая имп по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³;

- диантипирилметан по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³;
- титан по ГОСТ 19807;
- стандартные растворы титана А, Б, приготовленные в соответствии с 9.3.4;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³;
- аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³, свежеприготовленный;
- спирт этиловый по ГОСТ 5962;
- дифенилкарбазид по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³ в этиловом спирте;
- калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220;
- стандартный раствор хрома, приготовленный в соответствии с 9.3.5;
- калий-натрий виннокислый 4-водный (сегнетова соль) по ГОСТ 5845;
- калий роданистый по ГОСТ 4139, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³;
- олово гранулированное по ГОСТ 860;
- олово двухлористое 2-водное по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³, приготовленный в соответствии с 9.3.6;
- молибден металлический высокой чистоты по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- стандартные растворы молибдена А и Б, приготовленные в соответствии с 9.3.7;
- гидроксид натрия по ГОСТ 4328, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³;
- калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³;
- натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³;
- натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289, раствор с массовой концентрацией 160 г/дм³;
- ванадия пятиокись по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- стандартные растворы ванадия А и Б, приготовленные в соответствии с 9.3.8;

- калий углекислый по ГОСТ 4221;
- аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³, с добавкой 1 см³ аммиака на 1000 см³ раствора;
- фенолфталеин по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³ в этиловом спирте;
- фильтр обеззоленный «белая лента»;
- бумага универсальная индикаторная по технической документации, действующей в государстве, принявшем настоящий стандарт;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

9.3 Подготовка к анализу

9.3.1 Приготовление стандартных растворов железа

9.3.1.1 Раствор А: 0,2500 г карбонильного железа растворяют при умеренном нагревании в 10 см³ соляной кислоты. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0005 г железа.

9.3.1.2 Раствор Б: 25,0 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,000025 г железа.

9.3.2 Приготовление раствора уксуснокислого натрия 3-водного

Для приготовления раствора: 272 г уксуснокислого натрия растворяют в 500 см³ воды, добавляют 240 см³ уксусной кислоты, разбавляют водой до объема 1000 см³ и, в случае необходимости, фильтруют.

9.3.3 Приготовление реакционной смеси

1 часть раствора солянокислого гидроксиламина гидрохлорида, 1 часть раствора 1,10-фенантролина смешивают с 3 частями раствора уксуснокислого натрия.

Смесь готовят перед употреблением.

9.3.4 Приготовление стандартных растворов титана

9.3.4.1 Раствор А: 0,100 г титана растворяют при нагревании в 100 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:5). После растворения раствор окисляют, добавляя по каплям азотную кислоту и коротким кипячением удаляют оксиды азота. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³,

доливают до метки раствором серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:5) и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0001 г титана.

9.3.4.2 Раствор Б: 10,0 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:5) и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г титана.

9.3.5 Приготовление стандартного раствора хрома

0,0566 г двухромовокислого калия, предварительно высушенного при температуре 150 °С, растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,00002 г хрома.

9.3.6 Приготовление раствора двухлористого 2-водного олова с массовой концентрацией 100 г/дм³

100 г двухлористого олова растворяют в 100 см³ соляной кислоты и раствор разбавляют водой до объема 1000 см³. К приготовленному таким образом раствору прибавляют несколько гранул металлического олова.

9.3.7 Приготовление стандартных растворов молибдена

9.3.7.1 Раствор А: 0,500 г молибдена растворяют в 10 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и 10 см³ азотной кислоты. Раствор упаривают до выделения паров серной кислоты, после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0005 г молибдена.

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

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г молибдена.

9.3.8 Приготовление стандартных растворов ванадия

9.3.8.1 Раствор А: 0,4462 г пятиоксида ванадия растворяют в 50 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:9) и 5 см³ азотной кислоты. Раствор упаривают до выделения паров серной кислоты, после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки раствором серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:9) и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,0005 г ванадия.

9.3.8.2 Раствор Б: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки раствором серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:9) и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г ванадия.

9.4 Проведение анализа

9.4.1 Приготовление триоксида вольфрама

9.4.1.1 Отбирают навеску стали массой, в зависимости от массовой доли вольфрама, в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Массовая доля вольфрама в стали, %	Масса навески стали, г
От 3,0 до 8,0 включ.	2
Св 8,0 до 20,0 включ.	1

9.4.1.2 Навеску стали помещают в стакан вместимостью 600 см³, добавляют 50–70 см³ раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), накрывают часовым стеклом и растворяют при температуре, близкой к точке кипения, до прекращения выделения пузырьков водорода.

В случае труднорастворимой стали, во время растворения пробы прибавляют раствор соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), доливая его в стакан до первоначального объема.

После окончания разложения пробы нагревание прекращают и раствор окисляют, добавляя по каплям раствор азотной кислоты до прекращения оксидов азота. Затем прибавляют избыток около 1 см³ раствора азотной кислоты.

Раствор нагревают до температуры (60–80) °С, периодически перемешивая его, до выделения желтого осадка вольфрамовой кислоты. Затем раствор разбавляют горячей водой до объема около 150 см³, прибавляют 10 см³ раствора желатина, небольшое количество бумажной массы, изготовленной из фильтров, и нагревают раствор, периодически перемешивая, до температуры около 90 °С в течение 30 мин.

При массовой доле молибдена свыше 1 % раствор оставляют стоять 36 ч для полного выделения осадка вольфрамовой кислоты.

9.4.1.3 Раствор над осадком фильтруют через фильтр «белая лента», содержащий небольшое количество бумажной массы, осадок вольфрамовой кислоты в стакане промывают сначала 2–3 раза декантированием, затем промывают осадок на фильтре 10–12 раз водой.

Фильтрат сохраняют для определения в нем триоксида вольфрама.

9.4.1.4 Фильтр с осадком переносят в прокаленный до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель. Внутренние стенки стакана протирают куском фильтровальной бумаги, смоченной раствором аммиака (разбавленного в соотношении 1:3), который присоединяют к осадку в тигле. Фильтр в тигле подсушивают на плитке и остаток в тигле прокаливают при температуре $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$.

После охлаждения в тигель добавляют 1–2 капли раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и 1–3 см³ раствора фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, прокаливают при температуре $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ до постоянной массы и после охлаждения в эксикаторе взвешивают осадок триоксида вольфрама.

9.4.1.5 Фильтрат выпаривают до небольшого объема и далее поступают, начиная с 7.4.1.3.

9.4.1.6 При анализе сталей, содержащих более 1 % молибдена и ванадия, для определения растворенной части вольфрама, используют экстракционно-фотометрический метод начиная с 6.4.1.2 со слов «раствор переносят в мерную колбу».

9.4.1.7 Найденную массу вольфрама в граммах пересчитывают на триоксид вольфрама, умножая на 1,2613 и прибавляя к результату гравиметрического определения триоксида вольфрама.

9.4.2 Определение примесей Fe_2O_3 ; TiO_2 ; Cr_2O_3 ; MoO_3 ; V_2O_5 ; Ta_2O_5 ; Nb_2O_5 в осадке триоксида вольфрама

9.4.2.1 При анализе сталей, не содержащих ниобия (Nb) и тантала (Ta), триоксид вольфрама в платиновом тигле сплавляют с 5 г безводного углекислого натрия.

Плав выщелачивают 100 см³ горячей воды и раствор с осадком фильтруют через фильтр «белая лента» с бумажной массой собирая фильтрат в стакан или коническую колбу.

Остаток на фильтре промывают сначала 5–8 раз раствором углекислого натрия и затем 2–3 раза водой. Осадок на фильтре применяют для определения Fe_2O_3 и TiO_2 , в фильтрате определяют Cr_2O_3 , MoO_3 и V_2O_5 .

9.4.2.2 Для определения Fe_2O_3 и TiO_2 фильтр с осадком подсушивают на плитке, затем озоляют и сжигают в платиновом тигле при температуре $(800 \pm 50)^\circ\text{C}$ и остаток сплавляют с 2 г кислого сернокислого калия. Плав растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1), раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают (основной раствор).

Для определения Fe_2O_3 аликвотную часть объемом от 10 до 20 см^3 основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , разбавляют водой до объема около 50 см^3 , нейтрализуют раствором аммиака (разбавленного в соотношении 1:1) по фенолфталеину и затем подкисляют 2 см^3 раствора соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1). Прибавляют 25 см^3 реакционной смеси, доливают водой до метки и перемешивают. По истечении 30 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 510 нм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Раствором сравнения служит вода.

Массу железа в анализируемом растворе в граммах находят по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

Для построения графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см^3 добавляют 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 см^3 стандартного раствора железа Б. Во все колбы добавляют воды до объема 50 см^3 и далее поступают, как описано в 9.4.2.2 начиная со слов «нейтрализуют раствором аммиака (разбавленного в соотношении 1:1)».

Массу оксида железа в осадке трехокси вольфрама $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, в граммах, вычисляют по формуле

$$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{m_1 \cdot 1,430 \cdot m}{m_3}, \quad (4)$$

где m_1 – масса железа в аликвотной части основного раствора, найденная по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, г;

1,430 – коэффициент пересчета железа на Fe_2O_3 ;

m – масса навески стали, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г.

Для определения TiO_2 в две мерные колбы вместимостью 50 см^3 переносят по 20 см^3 основного раствора, прибавляют 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и через 3 мин по 10 см^3 раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 3 моль/дм³.

Затем к одной из колб прибавляют 10 см^3 раствора диантипирилметана.

После прибавления каждого из растворов содержимое колб перемешивают, доливают водой до метки и вновь перемешивают.

По истечении 60 мин измеряют оптическую плотность окрашенного раствора при длине волны 395 нм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Раствором сравнения служит часть основного раствора с добавлением всех реактивов, за исключением диантипирилметана.

Массу титана в анализируемом растворе в граммах находят по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

Для построения графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ добавляют по 1,0; 2,0; 4,0; 8,0; 12,0 и 16,0 см³ стандартного раствора титана Б. Во все колбы добавляют воды до 20 см³, по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают, как описано в 9.4.2.2 начиная со слов «и через 3 мин по 10 см³ раствора соляной кислоты».

Массу оксида титана в осадке трехокси вольфрама m_{TiO_2} , в граммах, вычисляют по формуле

$$m_{\text{TiO}_2} = \frac{m_1 \cdot 1,668 \cdot m}{m_3}, \quad (5)$$

где m_1 – масса титана в аликвотной части основного раствора, найденная по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, г;

1,668 – коэффициент пересчета титана на TiO_2 ;

m – масса навески стали, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г.

9.4.2.3 Для определения Cr_2O_3 , MoO_3 и V_2O_5 к фильтрату, полученному после отделения оксидов железа и титана, прибавляют раствор соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) до кислой реакции (контроль по универсальной индикаторной бумаге) и кипятят приблизительно 20 мин, затем разбавляют раствор 30–40 см³ горячей воды, кипятят еще 5 мин и фильтруют через фильтр «белая лента».

Фильтр с осадком вольфрамовой кислоты промывают раствором соляной кислоты (разбавленной в соотношении 1:10).

К фильтрату прибавляют 6 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:1) и выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 50 см³ воды, раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см³, охлаждают, доводят водой до метки и перемешивают.

Из полученного таким образом основного раствора отбирают аликвотные части для определения Cr₂O₃, MoO₃ и V₂O₅.

Для определения Cr₂O₃ из основного раствора переносят аликвотную часть объемом 25 см³ в стакан вместимостью 100 см³, прибавляют 3 см³ раствора азотнокислого серебра, 10 см³ раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения и кипятят до полного разрушения избытка надсернокислого аммония.

После охлаждения переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 2 см³ раствора дифенилкарбазида, доводят водой до метки и перемешивают. По истечении 5 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 520 нм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Раствором сравнения служит вода.

Массу хрома в анализируемом растворе в граммах находят по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

Для построения графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см³ добавляют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 7,0 см³ стандартного раствора хрома. Во все колбы добавляют по 1 см³ раствора серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:3), разбавляют водой до объема 20 см³ и далее поступают, как описано в 9.4.2.3 начиная со слов «прибавляют 3 см³ раствора азотнокислого серебра».

Массу оксида хрома в осадке трехокси вольфрама $m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$, в граммах, вычисляют по формуле

$$m_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{m_1 \cdot 1,4614 \cdot m}{m_3}, \quad (6)$$

где m_1 – масса хрома в аликвотной части основного раствора, найденная по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, г;

1,4614 – коэффициент пересчета хрома на Cr₂O₃;

m – масса навески стали, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г.

Для определения MoO_3 из основного раствора переносят аликвотную часть объемом 25 см^3 в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , прибавляют 2 г виннокислого калия-натрия, 10 см^3 раствора роданистого калия и перемешивают. Затем прибавляют 10 см^3 раствора двуххлористого олова, содержимое колбы доводят водой до метки и перемешивают.

По истечении 5 мин измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 490 нм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Раствором сравнения служит вода.

Массу молибдена в анализируемом растворе в граммах находят по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

Для построения графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 50 см^3 добавляют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 7,0 см^3 стандартного раствора молибдена Б. Во все колбы добавляют воды до 25 см^3 и далее поступают как описано в 9.4.2.3 начиная со слов «прибавляют 2 г виннокислого калия-натрия».

Массу оксида молибдена в осадке трехокси вольфрама m_{MoO_3} , в граммах, вычисляют по формуле

$$m_{\text{MoO}_3} = \frac{m_1 \cdot 1,500 \cdot m}{m_3}, \quad (7)$$

где m_1 – масса молибдена в аликвотной части основного раствора, найденная по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, г;

1,500 – коэффициент пересчета молибдена на MoO_3 ;

m – масса навески стали, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г.

Для определения V_2O_5 из основного раствора переносят аликвотную часть объемом 50 см^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 , прибавляют раствор гидроксида натрия до pH 2 по универсальной индикаторной бумаге.

После охлаждения раствора прибавляют 2 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) и раствор марганцовокислого калия до не исчезающей розовой окраски.

Через 2–3 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до исчезновения розовой окраски, 10 см³ ортофосфорной кислоты и помещают колбу в кипящую водяную баню на 5 мин, приливают 10 см³ раствора вольфрамнокислого натрия и выдерживают на водяной бане в течение 2–3 мин. Раствор в колбе охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 365 нм.

Для учета загрязнения реактивов одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт, используя те же реактивы в тех же количествах, но без навески пробы.

Раствором сравнения служит вода.

Массу ванадия в анализируемом растворе в граммах находят по градуировочному графику после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы.

Для построения графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ добавляют 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 7,0 см³ стандартного раствора ванадия Б. Во все колбы добавляют воды до объема 50 см³, прибавляют раствор гидроксида натрия до pH 2 по универсальной индикаторной бумаге, 2 см³ серной кислоты (разбавленной в соотношении 1:2) и раствор марганцовокислого калия до не исчезающей розовой окраски. Далее поступают как описано в 9.4.2.3 начиная со слов «Через 2–3 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия».

Массу оксида ванадия в осадке трехокси вольфрама $m_{V_2O_5}$, в граммах, вычисляют по формуле

$$m_{V_2O_5} = \frac{m_1 \cdot 1,785 \cdot m}{m_3}, \quad (8)$$

где m_1 – масса ванадия в аликвотной части основного раствора, найденная по градуировочному графику, после вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы, г;

1,785 – коэффициент пересчета ванадия на V_2O_5 ;

m – масса навески стали, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г.

9.4.2.4 При анализе сталей, содержащих ниобий (Nb) и тантал (Ta), трехокись вольфрама сплавляют в платиновом тигле с 5 г безводного углекислого калия.

Плав выщелачивают 100 см³ горячей воды и раствор с осадком фильтруют через фильтр «белая лента» с бумажной массой, собирая фильтрат в мерной колбе вместимостью 250 см³.

Фильтр с осадком промывают раствором углекислого калия и затем применяют его для определения Fe₂O₃ и TiO₂ по 9.4.2.2.

Фильтрат в мерной колбе доливают водой до метки, перемешивают и применяют для определения Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃ и V₂O₅.

Для определения Nb₂O₅ и Ta₂O₅ из фильтрата переносят аликвотную часть объемом 100 см³ в стакан вместимостью 400 см³. Подкисляют азотной кислотой до кислой реакции (контроль по универсальной индикаторной бумаге), кипятят в течение 1 – 2 мин и нейтрализуют аммиаком.

Затем осаждают ниобий и тантал прибавлением 15 см³ раствора аммиака (разбавленного в соотношении 1:3), вновь недолго кипятят и раствору с осадком дают стоять 30 мин при температуре около 80 °С.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и несколько раз промывают раствором азотнокислого аммония. Фильтр с осадком переносят в прокаленный до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, сжигают при температуре (800±50) °С, прокаливают и после охлаждения взвешивают Nb₂O₅+Ta₂O₅.

Массу оксидов ниобия и тантала в осадке трехокиси вольфрама $m_{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5}$, в граммах вычисляют по формуле

$$m_{\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5} = \frac{(m_1 - m_2) \cdot m}{m_3}, \quad (9)$$

где m_1 – масса оксидов ниобия и тантала в аликвотной части основного раствора, г;

m_2 – масса оксидов ниобия и тантал в контрольном опыте, г;

m_3 – масса навески, соответствующая отобранной части основного раствора, г;

m – масса навески стали, г.

Для определения Cr₂O₃, MoO₃ и V₂O₅ фильтрат в мерной колбе доливают водой до метки и перемешивают. Далее анализ проводят по 9.4.2.3.

9.5 Обработка результатов

Массовую долю вольфрама в стали X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_2 + m_3 - m_4) \cdot 0,7928}{m} \cdot 100, \quad (10)$$

где m_1 – масса осадка трехокиси вольфрама в анализируемом растворе, г;

m_2 – масса осадка трехокси вольфрама в растворе контрольного опыта, г;
 m_3 – масса трехокси вольфрама, определенная фотометрическим методом в фильтрате после отделения вольфрамовой кислоты, г;
 m_4 – суммарная масса примесей оксидов железа, титана, хрома, молибдена, ванадия, ниобия и титана в осадке трехокси вольфрама, г;
 m – масса навески стали, г;
0,7928 – коэффициент пересчета трехокси вольфрама на вольфрам.

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 (вольфрама) в СО для контроля $\bar{C}$, в процентах, и разность ΔC по формуле

$$\Delta C = C_0 - \bar{C}, \quad (11)$$

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

10.3 Если ΔC превышает допускаемое значение норматива контроля $\delta_{СТ}$ в соответствии с таблицей А.1, определения повторяют.

Если при повторных определениях ΔC вновь превышает норматив контроля $\delta_{СТ}$, 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 определений 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 (12),

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (12)$$

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

11.3 Если условие (12) 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 (13),

$$|X_{\max} - X_{\min}| \leq CR_{0,95}(3), \quad (13)$$

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 (13) 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 (вольфрама) 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 (14),

$$|\bar{C} - C_0| \leq K_T. \quad (14)$$

При невыполнении условия (14) определения повторяют.

При повторном невыполнении условия (14) 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 (вольфрама) 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

$$\bar{X} \pm \Delta(U), \quad (15)$$

где $\bar{X}$ – результат анализа (среднеарифметическое значение результатов определения) химического элемента (вольфрама) 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, т.е. выполняется условие (16),

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq R, \quad (16)$$

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

$\bar{X}_2$ – среднее арифметическое значение результатов определения массовой доли химического элемента (вольфрама) 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 вольфрама	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 воспроизводимости R ($P = 0,95$)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ст}$ ($P = 0,95$)	Норматив контроля правильности K_T ($P = 0,95$)	Предел внутрилабораторной прецизионности R_L ($P = 0,95$)
От 0,002 до 0,005 включ.	0,0013	0,0013	0,0016	0,0019	0,0011	0,0011	0,0016
Св. 0,005 до 0,010 включ.	0,0029	0,0029	0,0035	0,0042	0,0025	0,0025	0,0035
Св. 0,010 до 0,020 включ.	0,004	0,004	0,005	0,006	0,004	0,004	0,005
Св. 0,02 до 0,05 включ.	0,008	0,008	0,009	0,011	0,007	0,007	0,009
Св. 0,05 до 0,10 включ.	0,013	0,013	0,015	0,018	0,011	0,011	0,015
Св. 0,10 до 0,20 включ.	0,020	0,019	0,023	0,028	0,017	0,017	0,023
Св. 0,20 до 0,50 включ.	0,03	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,04
Св. 0,5 до 1,0 включ.	0,04	0,04	0,05	0,06	0,04	0,04	0,05
Св. 1,0 до 2,0 включ.	0,06	0,06	0,07	0,09	0,05	0,05	0,07
Св. 2,0 до 5,0 включ.	0,10	0,10	0,12	0,14	0,08	0,08	0,12
Св. 5,0 до 10,0 включ.	0,14	0,14	0,16	0,20	0,12	0,12	0,17
Св. 10,0 до 20,0 включ.	0,20	0,19	0,23	0,28	0,17	0,17	0,23

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 669.15–194:546.78:006.354

МКС 77.080.20

Ключевые слова: легированная сталь, нержавеющая сталь, массовая доля, вольфрам, фотометрический метод, экстракционно–фотометрический метод, гравиметрический 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