ГОСТ 12354—81

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

Издание официальное

БЗ 8—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Редактор *В.Н. Копысов*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *С.И. Фирсова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 15.02.99. Подписано в печать 29.03.99. Усл. печ. л. 1,40.
Уч.-изд. л. 1,35. Тираж 173 экз. С2393. Зак. 286.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

УДК 669.15—194:546.77.06:006.354 Группа В39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения молибдена

Steels alloyed and highalloyed
Methods for the determination of molybdenum

ГОСТ 12354—81*

Взамен
ГОСТ 12354—66
в части разд. 2—4

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 07.04.81 № 1866 дата введения установлена

01.06.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 2—92 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 2—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический с экстракцией (при массовой доле от 0,01 до 3,0 %), фотометрический без экстракции (при массовой доле от 0,1 до 10,0 %), гравиметрический (при массовой доле от 3,0 до 10,0 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,01 до 5,0 %) методы определения молибдена в легированных и высоколегированных сталях.

Стандарт соответствует СТ СЭВ 963—78 в части разд. 2, 4, 5.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА С ЭКСТРАКЦИЕЙ

2.1. Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения молибдена (V) с роданистым аммонием, экстракции его *н*-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 двунатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр

Смесь кислот: 500 см^3 воды, 150 см^3 ортофосфорной кислоты и 350 см^3 хлорной кислоты осторожно перемешивают.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:4.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, раствор 570 г/дм^3.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, раствор 200 г/дм^3.

Кислота аскорбиновая, раствор 30 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Двунатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) по ГОСТ 10652—73, раствор 20 г/дм^3.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

**Переиздание (февраль 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в декабре 1985 г. (ИУС 4—86)*

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 0,3 г/дм^3.

н-Бутилацетат по ГОСТ 22300—76.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 300 г/дм^3.

Олово хлористое по НТД, свежеприготовленный раствор: 100 г хлористого олова растворяют в 100 см^3 горячей соляной кислоты. Раствор охлаждают, добавляют две гранулы металлического олова и доливают водой до 1 дм^3.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289—78.

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78.

Раствор вольфрамовокислого натрия и закисного сернокислого железа: 2 г вольфрамовокислого натрия и 45 г закисного сернокислого железа растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 30 см^3 серной кислоты (1:1), 5 см^3 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 см^3 раствора лимонной кислоты и прибавляют аммиак до pH 7—8 по универсальному индикатору. Затем приливают 10 см^3 аммиака и раствор нагревают до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты. После охлаждения раствор нейтрализуют серной кислотой (1:1) и добавляют 10 см^3 в избыток. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79 или ГСО С-1, железо чистое типа 008 ЖР.

Индикатор универсальный, бумага.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор 20 г/дм^3.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 25 г/дм^3.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 г/дм^3.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г реактива растворяют в 490 см^3 воды при нагревании до 70—80 °С, осторожно добавляют аммиак до явного запаха. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до 20—25 °С и приливают при перемешивании 300 см^3 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.

Молибден металлический марки МЧВП.

Стандартные растворы молибдена.

Раствор А: 4,6005 г свежеперекристаллизованного и высушенного при 105 °С молибденовокислого аммония помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора А устанавливают гравиметрическим методом: для этого 40 см^3 стандартного раствора А молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 400 см^3, приливают 2 см^3 соляной кислоты (1:1), 25 см^3 раствора уксуснокислого аммония и разбавляют водой до 200 см^3. Раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25 см^3 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» 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 500—600 °С до постоянной массы, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора молибденовокислого аммония (T), выраженный в г/см^3 молибдена, вычисляют по формуле

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

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, см^3.

1 см³ стандартного раствора А должен содержать 0,0025 г молибдена.

Раствор 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 (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.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Массу навески стали в зависимости от массовой доли молибдена определяют по табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля молибдена, %	Масса навески стали, г	Аликвотная часть раствора, см³
От 0,01 до 0,10	1	50,0
Св. 0,10 » 0,25	1	25,0
» 0,25 » 0,50	0,5	25,0
» 0,50 » 1,30	0,2	25,0
» 1,30 » 3,00	0,2	10,0

Навеску стали помещают в стакан вместимостью 100—250 см³ и растворяют при нагревании в 20 см³ смеси хлорной и фосфорной кислот. Если сталь 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.

При анализе сталей, в которых отношение содержания вольфрама к содержанию молибдена менее 8, а также содержащих ванадий и титан, аликвотную часть раствора (табл. 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 отношение содержания вольфрама к содержанию молибдена равно или боле 8, навеску стали помещают в стакан вместимостью 600 см³, растворяют в 20 см³ соляной кислоты, окисляют 2—3 см³ азотной кислоты и добавляют 15 см³ серной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают, приливают 100 см³ лимонной кислоты и перемешивают. Затем прибавляют аммиак до pH 7—8 (контроль по универсальному индикатору), добавляют еще 10 см³ аммиака и нагревают до полного растворения осадка вольфрамовой кислоты.

Раствор охлаждают, прибавляют серной кислоты (1:1) до 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.

Аликвотную часть раствора (табл. 1) помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты (1:1) (значение pH должно быть менее 0,5), 5 см³ раствора сернокислой меди и 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты.

2.3.1.1. Раствор тщательно перемешивают, выдерживают в течение 3 мин, приливают из бюретки 50 см³ *н*-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 *н*-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.

2.3.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика при анализе сталей, в которых отношение содержания вольфрама к содержанию молибдена менее 8, в 11 стаканов вместимостью 100—250 см^3 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 см^3 стандартного раствора Б молибдена.

В 11 стаканов приливают по 20 см^3 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 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотные части растворов по 25 см^3 помещают в 11 стаканов вместимостью 100 см^3, добавляют по 10 см^3 раствора ЭДТА, кипятят и после охлаждения переносят в делительные воронки вместимостью 150—200 см^3. В каждую делительную воронку приливают 10 см^3 соляной кислоты (1:1), 5 см^3 раствора сернокислой меди, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в п. 2.3.1.1.

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

До построения градуировочного графика при анализе сталей, в которых отношение содержания вольфрама к содержанию молибдена равно или более 8, в 11 мерных колб вместимостью 250 см^3 приливают по 25 см^3 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 см^3 стандартного раствора Б молибдена. Растворы доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотные части растворов по 25 см^3 помещают в 11 делительных воронок вместимостью 150—200 см^3. В каждую делительную воронку приливают 10 см^3 соляной кислоты (1:1), 5 см^3 раствора сернокислой меди, 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в п. 2.3.1.1.

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

При анализе проб с узким диапазоном содержания 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.

2.4. Обработка результатов

Массовую долю молибдена (X) в процентах вычисляют по формуле

$$x = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса молибдена в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.3.1.1—2.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА БЕЗ ЭКСТРАКЦИИ

3.1. 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) тиомочевиной в присутствии сернокислой меди. Железо, хром, никель и другие элементы предварительно отделяют от молибдена гидратом окиси натрия.

3.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1, 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:4.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:2, 1:100, 1:4.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм^3.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 10 г/дм^3.
Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор 50 г/дм^3.
Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 500 г/дм^3.
Аммоний лимоннокислый двухзамещенный по ГОСТ 3653—78, раствор 300 г/дм^3.
Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.
Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78.
Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 г/дм^3.
Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 250 г/дм^3.
Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор 20 г/дм^3.
Молибден металлический марки МЧВП.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, стандартный раствор: 1,84 г молибденовокислого аммония свежеперекристаллизованного и высушенного при 105 °С помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают. Массовую концентрацию стандартного раствора устанавливают как указано в п. 2.2.

Допускается приготовление стандартного раствора молибдена из металлического молибдена. Для этого 0,5 г металлического молибдена растворяют в 5 см^3 серной кислоты и 20 см^3 азотной кислоты (1:4). Раствор выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают и растворяют соли при нагревании в 100 см^3 воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора молибдена должен содержать 0,001 г молибдена.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску стали 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 см^3, приливают 20—50 см^3 соляной кислоты, 5—10 см^3 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.

Раствор охлаждают, приливают 10 см^3 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 см^3 воды и нагревают до растворения солей.

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

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

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

Раствор нагревают до 80—90 °С и осторожно, при постоянном перемешивании, отдельными порциями переливают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, содержащую 100 см^3 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 см^3, отбрасывая первые порции фильтрата.

В две мерные колбы вместимостью 100 см^3 каждая отбирают по 10 см^3 полученного фильтрата и приливают в каждую колбу 10 см^3 раствора лимоннокислого аммония, 30 см^{3}серной кислоты (1:2), 2 см^3 раствора сернокислой меди и 10 см^3 раствора тиомочевины. После прибавления каждого реактива растворы в колбах перемешивают. Через 10 мин к раствору в одной колбе приливают 4 см^3 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. 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.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена от 0,1 до 1,5 % в девять стаканов вместимостью 250—300 см^3 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 см^3 стандартного раствора молибдена. Далее поступают как указано в п. 3.3.1.

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

Для построения градуировочного графика при массовой доле молибдена от 1,5 до 6,0 % в восемь стаканов вместимостью 250—300 см^3 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 см^3 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 см^3 стандартного раствора молибдена. Далее поступают как указано в п. 3.3.1.

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.

3.4. Обработка результатов

Массовую долю молибдена (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса молибдена в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.3.1—3.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

4.1 Сущность метода

Метод основан на осаждении молибдена в виде молибдата свинца, прокаливании осадка при 500—600 °С и взвешивании. Молибден предварительно отделяют от железа, хрома, никеля и других элементов гидроокисью натрия или α-бензоиноксимом.

4.2. Аппаратура и реактивы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1, 1:3, 1:40.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1, 1:3, 1:4, 1:100.

Кислота уксусная по ГОСТ 61—75, раствор 800—900 г/дм^3 и разбавленная 1:40.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор 30 г/дм^3.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Вода бромная.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 0,3 г/дм^3.

Аммоний лимоннокислый по НТД, раствор 500 г/дм^3.

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор, разбавленный 1:15.

Индикатор универсальный, бумага.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—87.

α-Бензоиноксим, этанольный раствор; 20 г α-бензоиноксима растворяют в 1 дм^3 этилового спирта и фильтруют.

Промывная жидкость (свежеприготовленная): 25—30 см^3 этанольного раствора α-бензоиноксима помещают в стакан вместимостью 1 дм^3, добавляют 10 см^3 серной кислоты, перемешивают и доливают водой до объема 1 дм^3.

Натрий сернистокислый по НТД, раствор 200 г/дм^3.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор: 10 г уксуснокислого свинца растворяют в 20 $см^3$ уксусной кислоты, доливают водой до 1 $дм^3$ и перемешивают.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 $г/дм^3$.

Метиловый красный, индикатор по НТД, этанольный раствор 1 $г/дм^3$.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Проведение анализа

4.3.1. При анализе сталей, не содержащих вольфрам, навеску стали 1 г при массовой доле молибдена от 3 до 5 % или 0,5 г при массовой доле молибдена от 5 до 10 % помещают в стакан вместимостью 250—300 $см^3$, приливают 30—50 $см^3$ соляной кислоты, окисляют 5—10 $см^3$ 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 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку добавляют 15—20 $см^3$ соляной кислоты, нагревают и приливают 100—130 $см^3$ горячей воды.

Содержимое стакана нагревают до кипения и отфильтровывают осадок на фильтр «белая лента», содержащий фильтробумажную массу. Фильтр с осадком промывают горячей соляной кислотой (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 $см^3$ серной кислоты (1:4) и 2—3 $см^3$ 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 пиросернокислого калия.

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

4.3.2. При анализе сталей, содержащих вольфрам, навеску стали 1 г при массовой доле молибдена от 3 до 5 % или 0,5 г при массовой доле молибдена от 5 до 10 % помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$, приливают 30—50 $см^3$ соляной кислоты (1:1), окисляют 5—10 $см^3$ азотной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до $^2/_3$ первоначального объема, приливают 100 $см^3$ горячей воды и фильтруют через фильтр «белая лента» с добавлением фильтробумажной массы. Фильтр с осадком (А) промывают несколько раз горячей соляной кислотой (1:40). Фильтрат выпаривают досуха, добавляют 10 $см^3$ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха, операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку в стакане приливают 20 $см^3$ соляной кислоты и 100 $см^3$ горячей воды. Раствор нагревают до кипения и фильтруют через фильтр «белая лента» с добавлением фильтробумажной массы. Фильтр с осадком (Б) промывают горячим раствором соляной кислоты (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 $см^3$ и растворяют в 20 $см^3$ горячего раствора гидроокиси натрия. Затем приливают 100 $см^3$ горячей воды и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250$см^3$. Фильтр промывают горячей водой, содержащей несколько капель гидроокиси натрия. К раствору добавляют 20 $см^3$ раствора лимоннокислого аммония и перемешивают. Затем прибавляют серную кислоту (1:1) до pH 7—8 (по универсальной индикаторной бумаге) и приливают 5 $см^3$ в избыток. Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, равную 25 $см^3$, помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 $см^3$, приливают 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (1:1), 5 $см^3$ раствора сернокислой меди, 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и далее поступают как указано в п. 2.3.1.1.

4.3.3. *Отделение молибдена от других элементов гидроокисью натрия и определение его в виде молибденовокислого свинца*

К фильтрату, полученному согласно пп. 4.3.1 или 4.3.2, приливают раствор гидрата окиси натрия до выпадения небольшого осадка, не исчезающего при перемешивании. Осадок растворяют, добавляя в раствор несколько капель серной кислоты (1:1).

Если сталь содержит ванадий или хром, в раствор добавляют 25 $см^3$ раствора сернистокислого натрия.

Раствор нагревают до 80—90 °С и осторожно, при постоянном перемешивании, переливают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, содержащую 100 $см^3$ нагретого до кипения раствора гидрата

окиси 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 см^3, помещают в стакан вместимостью 600 см^3, прибавляют 2—3 капли раствора метилового красного, соляной кислоты (1:1) до перехода окраски раствора в красный цвет, затем добавляют 2 см^3 кислоты в избыток и 20 г уксуснокислого аммония.

4.3.3.1. Раствор нагревают до кипения, приливают при постоянном перемешивании 10—20 см^3 (в зависимости от содержания молибдена в стали) 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 80 °С в течение 1 ч.

Осадок отфильтровывают на два фильтра «белая и синяя лента» и промывают уксусной кислотой (1:40) до удаления ионов свинца, а затем горячей водой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый, предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный тигель, высушивают, озоляют при 400 °С, а затем прокаливают при 500—600 °С до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

4.3.4. *Отделение молибдена от других элементов α-бензоиноксимом и определение его в виде молибденовокислого свинца*

Фильтрат, полученный согласно пп. 4.3.1 и 4.3.2, упаривают до объема 100 см^3, охлаждают и добавляют 0,5—0,8 г сернокислого железа для восстановления ванадия и хрома.

Раствор охлаждают до 5—10 °С, медленно добавляют 10 см^3 раствора α-бензоиноксима, а затем 5 см^3 в избыток на каждые 0,01 г молибдена. Раствор перемешивают, добавляют бромную воду до получения желтой окраски и 5 см^3 раствора α-бензоиноксима.

Раствор с осадком охлаждают до 5—10 °С, периодически перемешивая, добавляют фильтробумажную массу и осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента». Если первые 50 см^3 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 см^3 аммиака и 10 см^3 раствора перекиси водорода, приливают воды до объема 75—80 см^3 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 соляной кислоты 2 см^3 в избыток, 40 см^3 раствора уксуснокислого аммония концентрации 500 г/дм^{3}и далее анализ выполняют как указано в п. 4.3.3.1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4. Обработка результатов

Массовую долю молибдена (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 0{,}2613 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка молибденовокислого свинца в анализируемой пробе, г;

m_2 — масса осадка молибденовокислого свинца в контрольном опыте, г;

m — масса навески, содержащаяся в аликвотной части раствора, г;

0,2613 — коэффициент пересчета молибденовокислого свинца на молибден.

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА

5.1. 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.

5.2. Аппаратура и реактивы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения молибдена.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Закись азота.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:4.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь кислот: соляной и азотной в соотношении 3:1.

Смесь серной и ортофосфорной кислот: в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, содержащую 500 $см^3$ воды, добавляют при непрерывном перемешивании 150 $см^3$ серной кислоты, затем 150 $см^3$ ортофосфорной кислоты. Раствор охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.

Раствор железа: 25 г карбонильного железа растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты и осторожно окисляют небольшим количеством азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773—72, раствор 50 $г/дм^3$.

Молибден металлический марки МЧВП.

Стандартные растворы молибдена.

Раствор А:0,5 г металлического молибдена растворяют в 5 $см^3$ серной кислоты (1:1) и 20 $см^3$ азотной кислоты (1:4) при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора А содержит 0,001 г молибдена.

Раствор Б: 25 $см^3$ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ раствора Б содержит 0,00025 г молибдена: готовят в день применения.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

5.3. Подготовка прибора

Подготовку прибора проводят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 313,3 нм.

После включения системы подачи газов и зажигания горелки распыляют воду в пламя и устанавливают нуль прибора.

5.4. Проведение анализа

Навеску стали 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, добавляют 30 $см^3$ смеси серной и фосфорной кислот и нагревают. После растворения навески стали 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 растворяют в 30—50 $см^3$ смеси соляной и азотной кислот при нагревании. Раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают, а затем добавляют 30 $см^3$ 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.

В стакан прибавляют 30—40 $см^3$ воды, нагревают до растворения солей и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, 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 $см^3$, прибавляют раствор железа в количестве, указанном в табл. 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	От 0,5 до 25	100	1	0
Св. 0,50 » 2,5	» 5 » 25	20/100	5	8
» 2,5 » 5,0	» 12,5 » 25	10/100	10	9

Затем прибавляют 10 $см^3$ раствора хлористого аммония, доводят до метки водой и перемешивают.

В раствор контрольного опыта вводят 10 $см^3$ 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.

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.

5.4.1. *Построение градуировочного графика*

В семь стаканов вместимостью 250 см^3 помещают по 10 см^3 раствора железа и в шесть из них последовательно приливают 0,2; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см^3 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 см^3 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 см^3 воды, нагревают до растворения солей и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, прибавляют 10 см^3 раствора хлористого аммония, доливают водой до метки и перемешивают.

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.

5.5. Обработка результатов

Массовую долю молибдена (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса молибдена в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески стали, содержащаяся в 100 см^3 анализируемого раствора, г.

5.4—5.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5.6. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 не должны превышать значений, указанных в табл. 3, в случае разногласий в оценке качества легированных и высоколегированных сталей при поставке металла в страны СЭВ — табл. 4.

Таблица 3

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,010 до 0,02	0,007	Св. 0,60 до 1,0	0,05
Св. 0,02 » 0,05	0,01	» 1,0 » 2,0	0,07
» 0,05 » 0,10	0,02	» 2,0 » 5,0	0,1
» 0,10 » 0,25	0,03	» 5,0 » 10,0	0,2
» 0,25 » 0,60	0,04		

Таблица 4

Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	Массовая доля молибдена, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,05	0,005	Св. 1,00 до 2,00	0,06
Св. 0,05 » 0,10	0,01	» 2,00 » 3,00	0,10
» 0,10 » 0,25	0,02	» 3,00 » 5,00	0,12
» 0,25 » 0,50	0,03	» 5,00 » 10,00	0,15
» 0,50 » 1,00	0,04		

gost.e-ecolog.ru