

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ТА ЧАВУН
Методи визначання молібдену**STEEL AND IRON**
Methods for determination of molybdenum

Чинний від _____

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки молібдену в сталі та чавуні: екстракційно-фотометричний (від 0,01% до 3,0%%), фотометричний (від 0,1% до 10,0%), гравіметричний (від 3,0% до 10,0%) та атомно-абсорбційний (від 0,01 % до 5,0 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті наведено посилання на такі національні стандарти:
ДСТУ 4221:2003 Спирт етиловий ректифікований. Технічні умови
ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека.
Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева та чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ 8923:2019 Чавун, сталь, феросплави, хром та марганець металеві. Загальні вимоги до методів аналізу

Примітка. Чинність стандартів, на які є посилання в цьому стандарті, перевіряють згідно з офіційними виданнями національного органу стандартизації — каталогом національних нормативних документів і щомісячним інформаційними покажчиками національних стандартів.

Якщо стандарт, на який є посилання, замінено новим або до нього внесено зміни, треба застосовувати новий стандарт, охоплюючи всі внесені зміни до нього.

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу наведено в ДСТУ 7749 та ДСТУ 8923.

3.2 Норми точності й нормативи контролю точності визначення масової частки молібдену наведено в розділі 8.

4 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МОЛІБДЕНУ ВІД 0,01 ДО 3,0%

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні комплексної сполуки молібдену (V) з роданистим амонієм, екстракції її *n*-бутилацетатом і вимірюванні світлопоглинання забарвленого екстракту за довжини хвилі 470 нм. Молібден (VI) і залізо (III) відновлюють до молібдену (V) та заліза (II) розчином аскорбінової кислоти в присутності сірчанокислої міді.

Вольфрам, ванадій та титан переводять у комплексні сполуки лимонною кислотою та динатрієвою сіллю етилендіамін-N, N, N', N'-тетраоцтової кислоти.

4.2 Апаратура та реактиви

Спектрофотометр або **фотоелектроколориметр** — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота соляна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:1.

Кислота азотна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:4.

Кислота сірчана — згідно з чинним нормативним документом, розведена 1:1.

Кислота ортофосфорна— згідно з чинним нормативним документом.

Кислота хлорна— згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою 570 г/дм³.

Суміш кислот: до 500 см³ води повільно додають 150 см³ ортофосфорної кислоти і 350 см³ хлорної кислоти й обережно перемішують.

Аміак водний — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота аскорбінова фармакопійна — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 30 г/дм³.

Кислота лимонна — згідно з чинним нормативним документом, розчин 200 г/дм³.

Динатрієва сіль етилендіамін-N, N, N', N'-тетраоцтової кислоти 2-водна (трилон Б) (ЕДТА) — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Мідь сірчанокисла — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 0,3 г/дм³.

n-Бутилацетат — згідно з чинним нормативним документом.

Амонію роданистий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Олово металеве (гранули) — згідно з чинним нормативним документом.

Олово хлорид — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³, готують так: 100 г хлориду олова розчиняють у 100 см³ гарячої соляної кислоти. Розчин охолоджують, додають дві гранули металевого олова та доливають водою до 1 дм³. Розчин готують перед використанням.

Натрій вольфрамвокислий 2-водний — згідно з чинним нормативним документом.

Залізо сірчанокисле закисне — згідно з чинним нормативним документом.

Розчин суміши вольфрамвокислого натрію та закисного сірчанокислового заліза готують так: у склянку місткістю (200—300) см³ вміщують 2 г вольфрамвокислого натрію й 45 г закисного сірчанокислового заліза та розчиняють у невеликій кількості води. Потім додають 30 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 5 см³ азотної кислоти й випарюють до парів сірчаної кислоти. Розчин охолоджують, стінки склянки обмивають

водою й знову випарюють до парів сірчаної кислоти. Вміст у склянці охолоджують і обережно додають 100 см³ розчину лимонної кислоти та аміак до рівня рН (7—8) за індикатором універсальним, паперовим. Потім доливають 10 см³ розчину аміаку й нагрівають вміст у склянці до повного розчинення осаду вольфрамової кислоти. Розчин охолоджують, нейтралізують сірчаною кислотою, розведеною 1:1, та додають 10 см³ у надлишок. Отриманий розчин переносять у мірну колбу місткістю 500 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з чинним нормативним документом.

Індикатор універсальний, папір.

Свинець оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Амоній азотнокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 25 г/дм³.

Амоній оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 500 г/дм³.

Амоній молібденовокислий 4-водний — згідно з чинним нормативним документом, перекристалізований.

Для перекристалізації молібденовокислого амонію 250 г реактиву розчиняють у 400 см³ води, нагріваючи до температури (70—80)°С. Отриманий розчин фільтрують на фільтр «синя стрічка», охолоджують до кімнатної температури, додають, безперервно перемішуючи, 300 см³ етилового спирту й дають осаду відстоятися протягом 1 год. Потім осад відфільтровують на щільний фільтр, вміщений у воронку Бюхнера, використовуючи водоструминний насос. Осад промивають (2-3) рази етиловим спиртом і висушують на повітрі.

Молібден металевий марки МЧВП — згідно з чинним нормативним документом.

Стандартні розчини молібдену.

Розчин А: 4,6005 г свіжоперекристалізованого та висушеного за температури 105°С молібденовокислого амонію вміщують у склянку місткістю (200—250) см³ й розчиняють у воді, нагріваючи. Розчин

охолоджують і переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

Масову концентрацію стандартного розчину А встановлюють гравіметричним методом так: 40 см³ стандартного розчину А молібденовокислого амонію вміщують у склянку місткістю 400 см³, додають 2 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, 25 см³ розчину оцтовокислого амонію та розводять водою до 200 см³. Розчин нагрівають до кипіння, додають краплями 25 см³ розчину оцтовокислого свинцю та кип'ятять, перемішуючи, протягом (10—15) хв та дають осад відстоятися протягом 12 год. Осад відфільтровують на два фільтра "синя" й "біла стрічка" та промивають (8—10) разів гарячим розчином азотнокислого амонію.

Фільтр з осадом вміщують у попередньо прожарений до сталої маси та зважений фарфоровий тигель, висушують, озолують, прожарюють за температури (500—600)°С до сталої маси, охолоджують в ексікаторі та зважують.

Одночасно проводять контрольний дослід на забруднення реактивів.

Масову концентрацію розчину молібденовокислого амонію T , виражену в г/см³ молібдену, обчислюють за формулою

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

де m_1 — маса тигля з осадом молібденовокислого свинцю, г;

m_2 — маса тигля без осаду молібденовокислого свинцю, г;

m_3 — маса тигля з осадом контрольного дослід, г;

m_4 — маса тигля без осаду контрольного дослід, г;

0,2613 — коефіцієнт перерахунку молібденовокислого свинцю на молібден;

V — об'єм розчину молібденовокислого амонію, взятий для встановлення масової концентрації, см³.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,0025 г молібдену.

Розчин Б: 200 см³ стандартного розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,0005 г молібдену.

Допустимо готування стандартного розчину Б з металевого молібдену. Для цього 0,5 г металевого молібдену розчиняють у 20 см³ азотної кислоти, розведеної 1:4, й 5 см³ сірчаної кислоти. Розчин випарюють до парів сірчаної кислоти, охолоджують і розчиняють солі у 100 см³ води, нагріваючи. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

4.3 Аналізування

4.3.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки молібдену, наведеної в таблиці 1, вміщують у склянку місткістю (100—250) см³, доливають 20 см³ суміші хлорної та фосфорної кислот і нагрівають до повного розчинення наважки.

Таблиця 1

Масова частка молібдену, %	Маса наважки проби, г	Аліквотна частина розчину, см ³
Від 0,01 до 0,10 включ	1	50,0
Понад 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

Якщо проба не розчиняється в суміші хлорної та фосфорної кислот, наважку розчиняють у (20—30) см³ соляної кислоти, додають (2—3) см³ азотної кислоти і нагрівають до повного розчинення наважки. Потім додають 20 см³ суміші хлорної та фосфорної кислот. Розчин випарюють до появи густих парів хлорної кислоти, охолоджують, додають (80—100) см³ води і розчиняють солі, нагріваючи. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

У разі аналізування сталей або чавунів, у яких відношення масової частки вольфраму до масової частки молібдену становить менше ніж 8, а також для проб, які містять ванадій та титан, аліквотну частину розчину

відповідно до таблиці 1 переносять у склянку місткістю 100 см³, додають 10 см³ розчину ЕДТА, кип'ятять і після охолодження переносять у ділильну воронку місткістю (150—200) см³.

Якщо в аналізованій пробі відношення масової частки вольфраму до масової частки молібдену дорівнює чи більше ніж 8, наважку проби вміщують у склянку місткістю 600 см³ й розчиняють, нагріваючи, у (20—30) см³ соляної кислоти. Після розчинення додають азотну кислоту до припеннення спінювання розчину та в надлишок (2—3) см³. Потім додають 15 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, та випарюють до появи парів сірчаної кислоти. Розчин охолоджують, доливають 100 см³ розчину лимонної кислоти, перемішують, додають аміак до рівня рН (7—8) (за індикатором універсальним, паперовим), додають ще 10 см³ аміаку та нагрівають до повного розчинення осаду вольфрамової кислоти.

Розчин охолоджують, додають сірчаної кислоти, розведеної 1:1, до рівня рН (7—8) (контроль за індикатором універсальним паперовим) і 5 см³ в надлишок. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину розчину відповідно до таблиці 1 вміщують у ділильну воронку місткістю (150—200) см³, додають 10 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, (значення рН має бути менше ніж 0,5), 5 см³ розчину сірчаної кислоти міді та 5 см³ розчину аскорбінової кислоти.

4.3.1.1 Розчин ретельно струшують і витримують протягом 3 хв, доливають із бюретки 50 см³ *n*-бутилацетату та струшують. Через 5 хв додають 5 см³ розчину роданистого амонію та енергійно струшують ділильну воронку протягом 1 хв.

Після поділу шарів водну фазу зливають і відкидають. До органічної фази в ділильній воронці додають 10 см³ розчину хлориду олова та струшують протягом 1 хв. Водний шар зливають і відкидають, а до органічної фази знову додають (3—5) см³ розчину хлориду олова та ще раз струшують. Водний шар відкидають. Органічну фазу зливають у суху склянку, чи в кювету, в якій проводять вимірювання оптичної густини.

Оптичну густину розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 470 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром,

що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 440 нм до 490 нм. Як розчин порівняння використовують *n*-бутилацетат.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів.

Результат аналізування з урахуванням поправки контрольного дослідження обчислюють за градувальним графіком.

4.3.2 Побудова градувальних графіків.

4.3.2.1 У разі аналізування сталей або чавунів, у яких відношення масової частки вольфраму до масової частки молібдену становить менше ніж 8, у 11 склянок місткістю (100—250) см³ вміщують по 0,5 г карбонільного заліза. В 10 з них послідовно додають: 0,4; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 і 5,0 см³ стандартного розчину молібдену Б. Одинадцятку склянку використовують для контрольного дослідження на вміст молібдену в реактивах.

У кожену склянку додають по 20 см³ суміші кислот і нагрівають до розчинення наважки заліза. Розчин випарюють до густих парів хлорної кислоти, охолоджують, розводять водою та переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину розчину 25 см³ вміщують у склянку місткістю 100 см³, додають 10 см³ розчину ЕДТА, кип'ятять і після охолодження переносять у ділильну воронку місткістю (150—200) см³. У ділильну воронку послідовно додають по 10 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, 5 см³ розчину сірчаної кислоти міді, 5 см³ розчину аскорбінової кислоти та далі аналізування виконують, як зазначено в 4.3.1.1.

Розчином порівняння слугує екстракт розчину контрольного дослідження.

За знайденими значеннями оптичної густини з урахуванням поправки контрольного дослідження будують градувальний графік у координатах оптична густина — маса молібдену, у грамах. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка молібдену, у відсотках.

4.3.2.2 У разі аналізування сталей або чавунів, у яких відношення масової частки вольфраму до масової частки молібдену дорівнює чи становить більше ніж 8, в 11 мірних колб місткістю 250 см³ вносять по 25

см³ розчину суміши вольфрамвокислого натрію та закисного сірчаноокислого заліза (вольфраму та заліза). В 10 з них послідовно додають 0,4; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 і 5,0 см³ стандартного розчину молібдену Б. Одинадцяті колбу використовують для контрольного дослідів на вміст молібдену в реактивах. Розчини в кожній колбі доливають водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину отриманого розчину 25 см³ вміщують у ділильну воронку місткістю (150—200) см³ та послідовно додають 10 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, 5 см³ розчину сірчаноокислої міді, 5 см³ розчину аскорбінової кислоти. Далі аналізування виконують, як зазначено в 4.3.1.1.

Розчином порівняння слугує екстракт розчину контрольного дослідів.

За знайденим значенням оптичної густини з урахуванням поправки контрольного дослідів будують градувальний графік у координатах оптична густина — маса молібдену, в грамах. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка молібдену, у відсотках.

Примітка. У разі аналізування проб з вузьким діапазоном масової частки молібдену допустимо побудова градувального графіка з п'яти точок, які включають це значення діапазону.

4.4 Опрацювання результатів

Масову частку молібдену X_1 , у відсотках, обчислюють за формулою:

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

де m_1 — маса молібдену в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;

m_2 — маса наважки проби, що відповідає аліквотній частині розчину, г.

5 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МОЛІБДЕНУ ВІД 0,1% ДО 10,0%

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на реакції утворення забарвленої комплексної сполуки молібдену (V) з роданистим амонієм і подальшому вимірюванні світлопоглинання розчину за довжини хвилі 470 нм.

Молібден (VI) відновлюють до молібдену (V) в сірчанокиислому розчині тіосечовиною в присутності сірчанокиислої міді.

Залізо, хром, нікель, кобальт та інші елементи попередньо відокремлюють від молібдену гідроксидом натрію.

5.2 Апаратура та реактиви

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота соляна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:1 та 1:3.

Кислота азотна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:4.

Кислота сірчана — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:2, 1:100, 1:4.

Кислота фтористоводнева — згідно з чинним нормативним документом.

Калій піросірчанокислий — згідно з чинним нормативним документом.

Натрію гідроксид — згідно з чинним нормативним документом, розчин 200 г/дм³.

Мідь сірчанокисла — згідно з чинним нормативним документом, розчин 10 г/дм³.

Тіосечовина — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Амоній роданистий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 500 г/дм³.

Амоній лимоннокислий двозаміщений — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Залізо карбонильное радіотехнічне — згідно з чинним нормативним документом.

Залізо сірчанокисле закисне — згідно з чинним нормативним документом.

Амоній оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 500 г/дм³.

Амоній азотнокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 250 г/дм³.

Свинець оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Молібден металевий марки МЧВП — згідно з чинним нормативним документом.

Амоній молібденовокислий 4-водний — згідно з чинним нормативним документом, перекристалізований.

Стандартний розчин молібдену.

Готують так: 1,84 г молібденовокислого амонію, свіжоперекристалізованого та висушеного за температури 105°C, вміщують у склянку місткістю (200—250) см³, додають 100 см³ води та розчиняють нагріваючи. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують. Масову концентрацію стандартного розчину встановлюють, як зазначено в 4.2.

Допустимо приготування стандартного розчину молібдену з металевого молібдену. Для цього 0,5 г металевого молібдену розчиняють, нагріваючи, у 5 см³ сірчаної кислоти й 20 см³ азотної кислоти, розведеної 1:4, випарюють до парів сірчаної кислоти й охолоджують. Солі розчиняють, нагріваючи, у 100 см³ води, охолоджують і переносять розчин у мірну колбу місткістю 500 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину містить 0,001 г молібдену.

5.3 Аналізування

5.3.1 Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки молібдену, наведеної в таблиці 2, вміщують у склянку місткістю (250—300)

см³, додають (20—50) см³ соляної кислоти, (5—10) см³ азотної кислоти та нагрівають до повного розчинення наважки.

Допустимо застосовувати інші способи розчинення наважки аналізованої проби, які забезпечують повне її розкладання та не потребують подальших змін у стадії аналізування.

Таблиця 2

Масова частка молібдену, %	Маса наважки проби, г
Від 0,1 до 0,80 включ	1,0
Понад 0,8 » 6,0	0,5
» 6,0 » 10,0	0,25

Розчин охолоджують, додають 10 см³ сірчаної кислоти та випарюють до виділення її парів і знову охолоджують. Стінки склянки обмивають водою та ще раз випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Вміст склянки охолоджують, доливають (80—100) см³ води й нагрівають до розчинення солей.

Осад кремнієвої кислоти відразу відфільтровують на два фільтра "біла стрічка", промивають (2-3) рази сірчаною кислотою, розведеною 1:100, та двічі гарячою водою. Фільтрат із промивними водами зберігають, приєднуючи промивні води до фільтрату (основний фільтрат).

Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури (700—800)°С. Після охолодження осад у тиглі змочують (2—3) краплями води, додають (2—3) см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, (3—5) см³ фтористоводневої кислоти й обережно випарюють насухо. Залишок прожарюють за температури (700—800)°С та сплавляють з (2—3) г піросірчаноокислого калію. Плав охолоджують і розчиняють, нагріваючи в (20—30) см³ соляної кислоти, розведеної 1:3. Отриманий розчин фільтрують і приєднують до основного фільтрату.

Якщо аналізована проба містить ванадій, в розчин додають (2—3) г сірчаноокислого закисного заліза. Отриманий розчин нагрівають до температури (80—90)°С й обережно, повільно, невеликими порціями, ретельно перемішуючи, вливають у мірну колбу місткістю 500 см³, яка

містить 100 см³ гарячого розчину гідроксиду натрію. Вміст колби охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують. Після відстоювання осаду протягом (1—2) год, розчин фільтрують на сухий фільтр середньої щільності в суху конічну колбу місткістю 250 см³, відкидаючи перші порції фільтрату.

У дві мірні колби місткістю 100 см³ вміщують по 10 см³ отриманого фільтрату. Потім, безперервно перемішуючи вміст колби, послідовно додають у кожну колбу 10 см³ розчину лимоннокислого амонію, 30 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:2, 2 см³ розчину сірчаної кислоти міді та 10 см³ розчину тіосечовини. Розчини перемішують і охолоджують. Через 10 хв в одну з колб додають 4 см³ розчину роданистого амонію, перемішують і витримують протягом 10 хв. Розчини в обох колбах доливають водою до позначки та перемішують.

Оптичну густину аналізованого розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 470 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 440 нм до 490 нм. Як розчин порівняння використовують другу аліквотну частину аналізованого розчину, що містить усі реактиви, крім розчину роданистого амонію.

Одночасно з аналізуванням проводять контрольний дослід на забруднення реактивів.

Результат аналізування з урахуванням поправки контрольного дослідження обчислюють за градувальним графіком.

5.3.2 Побудова градувальних графіків

5.3.2.1 За масової частки молібдену від 0,1% до 1,5%.

У дев'ять склянок місткістю (250—300) см³ вміщують по 1 г карбонільного заліза. У вісім із них послідовно додають стандартний розчин молібдену кількістю 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 і 8,0 см³. У дев'ятій склянці проводять контрольний дослід на вміст молібдену в реактивах. Далі аналізування виконують, як зазначено в 5.3.1.

Як розчин порівняння використовують один із розчинів контрольного дослідження, в який додано всі реактиви, крім розчину роданистого амонію.

За отриманими значеннями оптичної густини з урахуванням поправки контрольного дослідження та відповідними до них значеннями маси молібдену будують градувальний графік. Допустимо будувати градувальний графік у координатах оптична густина — масова частка молібдену, у відсотках.

5.3.2.2 За масової частки молібдену від 1,5% до 10,0 %.

У вісім склянок місткістю (250—300) см³ вміщують по 0,5 г карбонільного заліза (за масової частки молібдену від 1,5 до 6,0%) чи 0,25 г карбонільного заліза (за масової частки молібдену від 6,0% до 10,0%).

У сім із них послідовно додають 8,0; 12,0; 16,0; 20,0; 24,0; 28,0; 30,0 см³ стандартного розчину молібдену. У восьмій склянці проводять контрольний дослід на вміст молібдену в реактивах. Далі аналізування виконують, як зазначено в 5.3.1.

Як розчин порівняння використовують один із розчинів контрольного дослідження, в який додано всі реактиви, крім розчину роданистого амонію.

За отриманими значеннями оптичної густини з урахуванням поправки контрольного дослідження та відповідними до них значеннями маси молібдену будують градувальний графік. Допустимо будувати градувальний графік у координатах оптична густина — масова частка молібдену, у відсотках.

5.4 Опрацювання результатів

Масову частку молібдену X_2 , у відсотках, обчислюють за формулою:

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

де m_1 — маса молібдену в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, що відповідає аліквотній частині розчину, г.

6 ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МОЛІБДЕНУ ВІД 3,0% ДО 10,0%

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на виділенні молібдену у вигляді молібдату свинцю, прожарюванні осаду за температури (500-600)°С та його зважуванні. Молібден попередньо відокремлюють від заліза, хрому, нікелю та інших елементів гідроксидом натрію або α -бензоіноксимом.

6.2 Апаратура та реактиви

Кислота соляна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:1, 1:3 і 1:40.

Кислота азотна — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота фтористоводнева — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота сірчана — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:1, 1:3, 1:4 і 1:100.

Кислота оцтова — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентровцією (800-900) г/дм³ та розведена 1:40.

Кислота лимонна моногідрат і безводна — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота аскорбінова, фармакопійна, розчин масовою концентровцією 30 г/дм³. Готують перед застосуванням.

Натрію гідроксид — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентровцією 200 г/дм³.

Аміак водний — згідно з чинним нормативним документом.

Калій піросірчаноокислий — згідно з чинним нормативним документом.

Вода бромна.

Мідь сірчаноокисла — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентровцією 0,3 г/дм³.

Амоній лимонноокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентровцією 500 г/дм³.

Залізо сірчаноокисле закисне — згідно з чинним нормативним документом.

Водню пероксид — згідно з чинним нормативним документом, розчин, розведений 1:15.

Індикатор універсальний, папір.

Спирт етиловий ректифікований — згідно з ДСТУ 4221.

α -Бензоіноксим — згідно з чинним нормативним документом, розчин в етиловому спирті масовою концентрацією 20 г/дм³.

Промивна рідина (свіжоприготована): (25—30) см³ розчину α -бензоіноксиму вміщують у склянку місткістю 1 дм³, додають 10 см³ сірчаної кислоти, перемішують, охолоджують і доливають водою до 1 дм³ та перемішують.

Натрій сірчистоокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Свинець оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³, готують так: 10 г оцтовокислого свинцю розчиняють у 20 см³ оцтової кислоти, доливають водою до 1 дм³ та перемішують.

Амоній оцтовокислий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 500 г/дм³.

Метилловий червоний, індикатор — згідно з чинним нормативним документом, розчин в етиловому спирті масовою концентрацією 1 г/дм³.

6.3 Аналізування

6.3.1 У разі аналізування проб, які не містять вольфраму, наважку проби масою 1 г (за масової частки молібдену від 3% до 5%) чи 0,5 г (за масової частки молібдену від 5% до 10%) вміщують у склянку місткістю (250—300) см³, додають (30—50) см³ соляної кислоти, (5—10) см³ азотної кислоти й нагрівають до повного розчинення наважки.

Допустимо розчиняти наважку аналізованої проби іншими способами, які забезпечують повне її розкладання та не потребують подальших змін у стадії аналізування.

Розчин випарюють насухо, до залишку додають 10 см³ соляної кислоти й знову випарюють насухо. Операцію випарювання повторюють ще раз. До сухого залишку додають (15—20) см³ соляної кислоти,

нагрівають і доливають (100—130) см³ гарячої води. Вміст склянки нагрівають до кипіння та відфільтровують осад на фільтр "біла стрічка", який містить невелику кількість беззольної фільтропаперової маси. Фільтр з осадом промивають гарячою соляною кислотою, розведеною 1:40, до повного видалення іонів заліза (контролювання виконують за реакцією з розчином роданистого амонію), а потім (3—5) разів гарячою водою. Фільтрат із промивними водами зберігають (основний фільтрат).

Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і спалюють за температури не більше ніж 400°C. У тигель додають (2—3) см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, та (2—3) см³ фтористоводневої кислоти, тигель нагрівають до припинення виділення парів сірчаної кислоти й прожарюють за температури не більше ніж 400°C. Залишок у тиглі сплавляють з (2—3) г піросірчаноокислого калію. Плав охолоджують, розчиняють у (20—30) см³ гарячої соляної кислоти, розведеної 1:3. Розчин фільтрують через фільтр "біла стрічка", фільтр промивають (2—3) рази гарячою водою й отриманий фільтрат приєднують до основного фільтрату.

6.3.2 У разі аналізування проб, які містять вольфрам, наважку проби масою 1 г (за масової частки молібдену від 3% до 5%) чи 0,5 г (за масової частки молібдену від 5% до 10%) вміщують у склянку місткістю 400 см³, додають (30—50) см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, (5—10) см³ азотної кислоти й розчиняють, нагріваючи. Розчин випарюють до 2/3 початкового об'єму, доливають 100 см³ гарячої води та фільтрують розчин через фільтр "біла стрічка", який містить невелику кількість беззольної фільтропаперової маси. Фільтр з осадом (А) промивають кілька разів гарячою соляною кислотою, розведеною 1:40.

Фільтрат випарюють насухо, додають 10 см³ соляної кислоти й знову випарюють насухо, операцію випарювання повторюють. До сухого залишку додають 20 см³ соляної кислоти та 100 см³ гарячої води. Розчин нагрівають до кипіння й фільтрують через фільтр "біла стрічка", який містить невелику кількість беззольної фільтропаперової маси. Фільтр з осадом (Б) промивають гарячим розчином соляної кислоти, розведеної 1:40. Фільтрат зберігають. Фільтри з осадами (А та Б) триоксиду

вольфраму та кремнієвої кислоти можуть містити невелику кількість молібдену, яку визначають екстракційно-фотометричним методом. Отриманий результат додають до результату, визначеного гравіметричним методом.

Фільтри з осадами (А та Б) вміщують у склянку місткістю 250 см³ й розчиняють у 20 см³ гарячого розчину гідроксиду натрію. Потім доливають 100 см³ гарячої води та фільтрують розчин через фільтр "біла стрічка" в мірну колбу місткістю 250 см³. Фільтр промивають гарячою водою, що містить кілька крапель гідроксиду натрію. До отриманого розчину додають 20 см³ розчину лимоннокислого амонію та перемішують. Потім додають сірчану кислоту, розведену 1:1, до рівня рН (7—8) (контроль виконують за індикатором універсальним, паперовим) і 5 см³ у надлишок. Розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Аліквотну частину розчину 25 см³, вміщують у ділильну воронку місткістю (150—200) см³, додають 10 см³ розчину соляної кислоти, розведеної 1:1, 5 см³ розчину сірчаної кислоти міді та 5 см³ розчину аскорбінової кислоти. Далі аналізування виконують, як зазначено в 2.3.1.1.

6.3.3 Відділення молібдену від інших елементів гідроксидом натрію та визначення його у вигляді молібденовокислого свинцю.

До фільтрату, отриманого згідно з 6.3.1 чи 6.3.2, додають розчин гідроксиду натрію до випадання невеликого осаду, що не зникає під час перемішування. Осад розчиняють, додаючи в розчин кілька крапель сірчаної кислоти, розведеної 1:1.

Якщо аналізована проба містить ванадій чи хром, у розчин додають 25 см³ розчину сірчистокислого натрію. Отриманий розчин нагрівають до температури (80—90)°С й обережно, повільно, невеликими порціями, ретельно перемішуючи, вливають у мірну колбу місткістю 500 см³, яка містить 100 см³ гарячого розчину гідроксиду натрію. Вміст колби охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують. Після відстоювання осаду протягом (1—2) год, розчин фільтрують на сухий фільтр середньої щільності в суху конічну колбу місткістю 250 см³, відкидаючи перші порції фільтрату.

Аліквотну частину фільтрату 250 см^3 , вміщують у склянку місткістю 600 см^3 , додають (2—3) краплі розчину метилового червоного та соляної кислоти, розведеної 1:1, до переходу забарвлення розчину в червоний колір, і ще 2 см^3 в надлишок та 20 г оцтовокислого амонію.

6.3.3.1 Розчин нагрівають до кипіння, потім, безперервно перемішуючи, додають $(10\text{—}20) \text{ см}^3$ (в залежності від масової частки молібдену в пробі) розчину оцтовокислого свинцю. Розчин кип'ятять протягом (10—15) хв і для перевірки повноти осадження, додають ще кілька крапель оцтовокислого свинцю. Розчину з осадом молібдату свинцю дають відстоятися за температури 80°C протягом 1 год. Осад відфільтровують на два фільтра "біла та синя стрічка" й промивають оцтовою кислотою, розведеною 1:40, до видалення іонів свинцю, а потім гарячою водою.

Фільтр з осадом вміщують у фарфоровий, попередньо прожарений до сталої маси та зважений тигель, висушують, озолують за температури 400°C , та прожарюють за температури $(500\text{—}600)^\circ\text{C}$ до сталої маси. Тигель з осадом охолоджують в ексікаторі та зважують.

6.3.4 Відділення молібдену від інших елементів α -бензоіноксимом і визначення його у вигляді молібденовокислого свинцю

Фільтрат, отриманий згідно з 6.3.1 чи 6.3.2, упарюють до об'єму 100 см^3 , охолоджують і додають $(0,5\text{—}0,8)$ г сірчанонокислого заліза для відновлення ванадію й хрому.

Розчин охолоджують до температури $(5\text{—}10)^\circ\text{C}$, повільно додають 10 см^3 розчину α -бензоіноксиму, та 5 см^3 в надлишок на кожні 0,01 г молібдену. Розчин перемішують, додають бромную воду до отримання жовтого забарвлення й 5 см^3 розчину α -бензоіноксиму.

Розчин з осадом охолоджують до температури $(5\text{—}10)^\circ\text{C}$, періодично перемішуючи, додають фільтропаперову масу й осад відфільтровують на фільтр "синя стрічка". Якщо перші 50 см^3 фільтрату непрозорі, фільтрування розчину повторюють через той же фільтр. Фільтр з осадом промивають промивною рідиною. Осад із фільтра змивають водою в склянку, в якій проводили осадження. Фільтр зберігають. До розчину додають 10 см^3

аміаку, 10 см³ розчину пероксиду водню, доводять водою до об'єму (75—80) см³ та кип'ятять до повного видалення бульбашок кисню.

Розчин фільтрують через той самий фільтр і промивають гарячим розчином аміаку. Фільтр відкидають. Розчин нейтралізують соляною кислотою в присутності індикатора метилового червоного та додають 2 см³ у надлишок і 40 см³ розчину оцтовокислого амонію. Далі аналізування виконують, як зазначено в 6.3.3.1.

6.4 Опрацювання результатів

Масову частку молібдену X_3 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot K \cdot 100}{m},$$

де m_1 - маса тигля з осадом молібденовокислого свинцю в аналізованій пробі, г;

m_2 - маса тигля без осаду, г;

m_3 - маса тигля з осадом контрольного дослідження, г;

m_4 - маса тигля без осаду, г;

K - коефіцієнт, що дорівнює 0,2613 для перерахунку молібденовокислого свинцю на молібден.

m — маса наважки пробі, яка відповідає аліквотній частині розчину.

г.

7 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МОЛІБДЕНУ ВІД 0,01 % ДО 5,0 %.

7.1. Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступення поглинання резонансного випромінювання вільними атомами молібдену, що

утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'я оксид азоту (I) — ацетилен за довжини хвилі 313,3 нм.

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Атомно-абсорбційний полум'яний спектрофотометр — згідно з чинним нормативним документом.

Лампа з порожнистим катодом для визначення молібдену.

Ацетилен — згідно з чинним нормативним документом.

Оксид азоту (I) фармакопейний — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота соляна — згідно з чинним нормативним документом.

Кислота азотна — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:4.

Кислота сірчана — згідно з чинним нормативним документом і розведена 1:1.

Кислота ортофосфорна — згідно з чинним нормативним документом.

Суміш соляної та азотної кислот в співвідношенні 3:1.

Суміш сірчаної й ортофосфорної кислот: у мірну колбу місткістю 1 дм³, яка містить 500 см³ води, доливають, повільно, безперервно перемішуючи, 150 см³ сірчаної кислоти. Розчин охолоджують, потім так само додають 150 см³ ортофосфорної кислоти. Розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³ готують так: 25 г карбонільного заліза розчиняють у 100 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, обережно додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання й випарюють до вологих солей. Солі розчиняють у 100 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 500 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

Амоній хлористий — згідно з чинним нормативним документом, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Молібден металевий марки МЧВП— згідно з чинним нормативним документом.

Стандартні розчини молібдену.

Розчин А: 0,5 г металевого молібдену розчиняють у 5 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, й 20 см³ азотної кислоти, розведеної 1:4, помірно нагріваючи. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 500 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г молібдену.

Розчин Б: 25 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,00025 г молібдену.

Розчин Б готують безпосередньо перед використанням.

7.3 Готування приладу

Прилад готують до аналізування відповідно до наданої інструкції. Спектрофотометр настраюють на резонансну лінію 313,3 нм. Після вмикання системи подавання газів і запалювання пальника розпилують воду в полум'я оксид азоту (I) - ацетилен і встановлюють нульовий показник приладу.

7.4 Аналізування

7.4.1 Наважку аналізованої проби масою 0,5 г вміщують у склянку місткістю 250 см³, додають 30 см³ суміші сірчаної й ортофосфорної кислот і розчиняють, нагріваючи. Потім обережно, краплями, додають азотну кислоту до припинення спінювання, й випарюють до появи парів сірчаної кислоти.

Якщо проба не розчиняється в суміші сірчаної та фосфорної кислот, то аналізовану наважку розчиняють у (30-50) см³ суміші соляної та азотної кислот, нагріваючи. Розчин випарюють до малого об'єму, охолоджують, а потім додають 30 см³ суміші сірчаної та фосфорної кислот, випарюють до появи парів сірчаної кислоти й охолоджують.

Допустимо розчиняти наважку аналізованої проби іншими способами, які забезпечують повне її розкладання та не потребують подальших змін у стадії аналізування.

У склянку додають (30-40) см³ води й розчиняють солі, нагріваючи. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

Отриманий розчин фільтрують на сухий фільтр "біла стрічка" в суху конічну колбу, відкидаючи перші дві порції фільтрату.

Залежно від умісту молібдену в мірну колбу місткістю 100 см³ вносять аліквотну частину аналізованого розчину та дадають розчин заліза, у кількості, наведеної в таблиці 3.

Таблиця 3

Масова частка молібдену, %	Масова частка молібдену в аналізованому розчині, мкг/см ³	Аліквотна частина рлзчину, см ³	Фактор розведення	Об'єм розчину заліза, см ³
Від 0,01 до 0,50 включ.	Від 0,5 до 25	-	1	0
Понад 0,50 » 2,5 »	Понад 5,0 » 25	20	5	8
» 2,5 » 5,0 »	» 12,5 » 25	10	10	9

Потім додають 10 см³ розчину хлористого амонію, доводять до позначки водою та перемішують.

Примітка. Допустимо інше розведення розчину, яке виконують так, щоб остаточна масова частка молібдену була в діапазоні, відповідному прямолінійній ділянці градуувального графіка.

Одночасно з аналізуванням виконують контрольний дослід на забруднення реактивів. У контрольний дослід перед аналізуванням вносять 10 см³ розчину заліза.

Розчини розпилюють у порядку зростання абсорбції до одержання стабільних показів для кожного розчину, починаючи з контрольного. Перед розпиленням кожного розчину розпилюють воду для промивання системи й перевірення нульової точки.

Із середнього значення абсорбції кожного аналізованого розчину віднімають середнє значення абсорбції контрольного дослід.

Масу молібдену знаходять за градуувальним графіком

7.4.2 Побудова градуувального графіку

У сім склянок місткістю 250 см³ вміщують по 10 см³ розчину заліза. В шість з них послідовно додають 0,2; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 і 10,0 см³

стандартного розчину молібдену Б, що відповідає 0,05; 0,25; 0,625; 1,25; 1,875 і 2,5 мг молібдену. Сьома склянка слугує для контрольного дослідю.

У кожену склянку доливають 30 см³ суміші сірчаної й фосфорної кислот і нагрівають розчин, Потім обережно, краплями, додають азотну кислоту до припинення спінювання, й випарюють до появи парів сірчаної кислоти.

Після охолодження додають (30-40) см³ води, нагрівають до розчинення солей і переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, додають 10 см³ розчину хлористого амонію, доливають водою до позначки та перемішують.

Далі аналізування виконують, як зазначено в 7.4.1.

За знайденим значенням абсорбції та відповідними до них значеннями маси молібдену будують градувальний графік у координатах: абсорбція – маса молібдену, у грамах.

7.5 Опрацювання результатів

Масову частку молібдену X_4 , у відсотках, обчислюють за формулою:

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

де m_1 - маса молібдену в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;

m - маса наважки проби, в 100 см³ аналізованого розчину, г.

8 НОРМИ ТОЧНОСТІ

Норми точності й нормативи контролю точності визначення масової частки молібдену наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

У відсотках

Масова частка молібдену	Границя допустимої похибки результату аналізування,	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізування, виконаних у різних	двох паралельних визначень, d_2	трьох паралельних визначень, d_3	результатів аналізування стандартного зразка від

					Δ	умовах, D_2			атестова ного значення , δ
Від	0,01	до	0,02	»	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
Понад	0,02	»	0,05	»	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
»	0,05	»	0,10	»	0,009	0,011	0,009	0,011	0,006
»	0,1	»	0,2	»	0,015	0,020	0,016	0,020	0,010
»	0,2	»	0,5	»	0,024	0,030	0,025	0,031	0,016
»	0,5	»	1,0	»	0,031	0,039	0,032	0,039	0,020
»	1,0	»	2,0	»	0,05	0,06	0,05	0,07	0,03
»	2,0	»	5,0	»	0,08	0,10	0,09	0,10	0,05
»	5,0	»	10,0	»	0,12	0,15	0,12	0,15	0,08

9 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

До вимірювання з устаткуванням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювання, інструкцію щодо експлуатації устаткування та, правила експлуатування електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і яких допущено до роботи в встановленому на підприємстві (в організації) порядку.

10 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

10.1 Під час аналізування треба дотримуватись вимог щодо безпеки, викладених в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях і розроблених згідно ДСТУ 7237 та іншими чинними нормативними документами.

10.2 Під час вимірювання на атомно-абсорбційному спектрофотометрі потрібно звернути особливу увагу на:

- - вибухонебезпечність ацетилену;
- необхідність захисту очей оператора від ультрафіолетового випромінювання кольоровим склом;
- заповнення гідрозатвора водою.

Після закінчення роботи необхідно ретельно промити водою систему подавання й розпилювання розчину та головку пальника, оскільки забруднений солями пальник може спричинити проскакування полум'я в середину пальника.

ЗАСТОРОГА! Особливо важливо пам'ятати про вибухонебезпечність парів хлорної кислоти в присутності аміаку, сполук азоту та будь-яких органічних сполук.

Застосування устаткування для прожарювання та сплавлення проб створює можливість пожежі та опіків. Враховуючи зазначене вище, треба користуватися придатними щипцями та контейнерами для використання тиглів.

Код згідно з ДК 004:77.080.01

Ключові слова: аналізування, градувальний графік, масова частка, метод, молібден, наважка, розчин, сталь, чавун.

Генеральний директор
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»

Д.В. Сталінський

Керівник розробки,
заст. голови ТК 3,
провідний науковий співробітник
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»

Н.М. Гриценко