

**СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ  
И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ**

**МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА**

Издание официальное

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

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

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ  
И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕГОСТ  
12354—81\*

## Методы определения молибдена

Взамен

Steels alloyed and highalloyed  
Methods for the determination of molybdenumГОСТ 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 *n*-бутилацетатом и измерении светопоглощения полученного окрашенного экстракта при длине волны 470 нм. Молибден (VI) и железо (III) восстанавливаются 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<sup>3</sup> воды, 150 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и 350 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Кислота аскорбиновая, раствор 30 г/дм<sup>3</sup>.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

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

Издание официальное

Перепечатка воспрещена



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

## С. 2 ГОСТ 12354—81

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 0,3 г/дм<sup>3</sup>.

н-Бутилацетат по ГОСТ 22300—76.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 300 г/дм<sup>3</sup>.

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

Натрий вольфрамокислый 2-водный по ГОСТ 18289—78.

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78.

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

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 25 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония: 250 г реактива растворяют в 490 см<sup>3</sup> воды при нагревании до 70—80 °C, осторожно добавляют аммиак до явного запаха. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до 20—25 °C и приливают при перемешивании 300 см<sup>3</sup> 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 °C молибденовокислого аммония помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию стандартного раствора А устанавливают гравиметрическим методом: для этого 40 см<sup>3</sup> стандартного раствора А молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), 25 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого аммония и разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup>. Раствор нагревают до кипения и приливают по каплям 25 см<sup>3</sup> 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, озолят, прокаливают при 500—600 °C до постоянной массы, охлаждают в экскаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Массовую концентрацию раствора молибденовокислого аммония ( $T$ ), выраженный в г/см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А должен содержать 0,0025 г молибдена.

Раствор Б: 200 см<sup>3</sup> стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора Б из металлического молибдена. Для этого 0,5 г металлического молибдена растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:4) и 5 см<sup>3</sup> серной кислоты. Раствор выпаривают до паров серной кислоты, охлаждают и растворяют соли при нагревании в 100 см<sup>3</sup> воды.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> 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	Аликовтная часть раствора, см <sup>3</sup>
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 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> смеси хлорной и фосфорной кислот. Если сталь не растворяется в смеси хлорной и фосфорной кислот, навеску растворяют в 20—30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, окисляют 2—3 см<sup>3</sup> азотной кислоты и добавляют 20 см<sup>3</sup> хлорной и фосфорной кислот. Раствор выпаривают до появления густых паров хлорной кислоты, охлаждают и растворяют соли при нагревании в 80—100 см<sup>3</sup> воды. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, 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, аликовтную часть раствора (табл. 1) переносят в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА, кипятят и после охлаждения переносят в делительную воронку вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>.

Если в стали отношение содержания вольфрама к содержанию молибдена равно или более 8, навеску стали помещают в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup>, растворяют в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, окисляют 2—3 см<sup>3</sup> азотной кислоты и добавляют 15 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1). Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают, приливают 100 см<sup>3</sup> лимонной кислоты и перемешивают. Затем прибавляют аммиак до pH 7—8 (контроль по универсальному индикатору), добавляют еще 10 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> избыток.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликовтную часть раствора (табл. 1) помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1) (значение pH должно быть менее 0,5), 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислой меди и 5 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты.

2.3.1.1. Раствор тщательно перемешивают, выдерживают в течение 3 мин, приливают из бюретки 50 см<sup>3</sup> *н*-бутилацетата и встряхивают. Через 5 мин добавляют 5 см<sup>3</sup> раствора роданистого аммония и делительную воронку энергично встряхивают в течение 1 мин.

После расслоения жидкостей водный слой сливают и отбрасывают. К экстракту добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого олова и встряхивают в течение 1 мин. Водный слой сливают и отбрасывают, а экстракт еще раз встряхивают с 3—5 см<sup>3</sup> 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  $\alpha$ -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. Массы 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> стандартного раствора Б молибдена.

В 11 стаканов приливают по 20 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликовтные части растворов по 25 см<sup>3</sup> помещают в 11 стаканов вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют по 10 см<sup>3</sup> раствора ЭДТА, кипятят и после охлаждения переносят в делительные воронки вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>. В каждую делительную воронку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислой меди, 5 см<sup>3</sup> 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.

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<sup>3</sup> приливают по 25 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> стандартного раствора Б молибдена. Растворы доливают до метки водой и перемешивают. Аликовтные части растворов по 25 см<sup>3</sup> помещают в 11 делительных воронок вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>. В каждую делительную воронку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислой меди, 5 см<sup>3</sup> 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 аликовтной 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<sup>3</sup>.

Медь сернокислая по ГОСТ 4165—78, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>.

Тиомочевина по ГОСТ 6344—73, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний роданистый по ГОСТ 19522—74, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний лимоннокислый двухзамещенный по ГОСТ 3653—78, раствор 300 г/дм<sup>3</sup>.

Железо карбонильное радиотехническое по ГОСТ 13610—79.

Железо сернокислое закисное по ГОСТ 4148—78.

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867—77, раствор 250 г/дм<sup>3</sup>.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027—67, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>.

Молибден металлический марки МЧВП.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, стандартный раствор: 1,84 г молибденово-кислого аммония свежепрекристаллизованного и высушенного при 105 °С помещают в стакан и растворяют в воде при нагревании. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> серной кислоты и 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты (1:4). Раствор выпаривают до паров серной кислоты. Охлаждают и растворяют соли при нагревании в 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, приливают 20—50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 5—10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> серной кислоты (1:4), 3—5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, отбрасывая первые порции фильтрата.

В две мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> каждая отбирают по 10 см<sup>3</sup> полученного фильтрата и приливают в каждую колбу 10 см<sup>3</sup> раствора лимоннокислого аммония, 30 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:2), 2 см<sup>3</sup> раствора сернокислой меди и 10 см<sup>3</sup> раствора тиомочевины. После прибавления каждого реактива растворы в колбах перемешивают. Через 10 мин к раствору в одной колбе приливают 4 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> стандартного раствора молибдена. Далее поступают как указано в п. 3.3.1.

При измерении светопоглощения в качестве раствора сравнения используют раствор 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 аликовтной части раствора, г.

## 3.3.1—3.4. (Измененная редакция, Изд. № 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  $\alpha$ -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<sup>3</sup> и разбавленная 1:40.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор 30 г/дм<sup>3</sup>.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

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<sup>3</sup>.

Аммоний лимоннокислый по НТД, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>.

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.

$\alpha$ -Бензоиноксим, этианольный раствор; 20 г  $\alpha$ -бензоиноксина растворяют в 1 дм<sup>3</sup> этилового спирта и фильтруют.

Промывная жидкость (свежеприготовленная): 25—30 см<sup>3</sup> этианольного раствора  $\alpha$ -бензоиноксина помещают в стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, перемешивают и доливают водой до объема 1 дм<sup>3</sup>.

Натрий сернистокислый по НТД, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

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

Аммоний уксуснокислый по ГОСТ 3117—78, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>.

Метиловый красный, индикатор по НТД, этанольный раствор 1 г/дм<sup>3</sup>.

(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<sup>3</sup>, приливают 30—50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, окисляют 5—10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку добавляют 15—20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, нагревают и приливают 100—130 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> серной кислоты (1:4) и 2—3 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup>, приливают 30—50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), окисляют 5—10 см<sup>3</sup> азотной кислоты и растворяют при нагревании. Раствор упаривают до  $\frac{2}{3}$  первоначального объема, приливают 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают досуха, операцию выпаривания повторяют. К сухому остатку в стакане приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты и 100 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> горячего раствора гидроокиси натрия. Затем приливают 100 см<sup>3</sup> горячей воды и фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Фильтр промывают горячей водой, содержащей несколько капель гидроокиси натрия. К раствору добавляют 20 см<sup>3</sup> раствора лимоннокислого аммония и перемешивают. Затем прибавляют серную кислоту (1:1) до pH 7—8 (по универсальной индикаторной бумаге) и приливают 5 см<sup>3</sup> в избыток. Раствор охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Аликовтную часть раствора, равную 25 см<sup>3</sup>, помещают в делительную воронку вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты (1:1), 5 см<sup>3</sup> раствора сернокислой меди, 5 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> раствора сернистокислого натрия.

Раствор нагревают до 80—90 °С и осторожно, при постоянном перемешивании, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, содержащую 100 см<sup>3</sup> 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.

Аликовтную часть фильтрата, равную 250 см<sup>3</sup>, помещают в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup>, прибавляют 2—3 капли раствора метилового красного, соляной кислоты (1:1) до перехода окраски раствора в красный цвет, затем добавляют 2 см<sup>3</sup> кислоты в избыток и 20 г уксуснокислого аммония.

4.3.3.1. Раствор нагревают до кипения, приливают при постоянном перемешивании 10—20 см<sup>3</sup> (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 °C 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, озолят при 400 °C, а затем прокаливают при 500—600 °C до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

4.3.4. Отделение молибдена от других элементов  $\alpha$ -бензоиноксисом и определение его в виде молибденовокислого свинца

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

Раствор охлаждают до 5—10 °C, медленно добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора  $\alpha$ -бензоиноксиса, а затем 5 см<sup>3</sup> в избыток на каждые 0,01 г молибдена. Раствор перемешивают, добавляют бромную воду до получения желтой окраски и 5 см<sup>3</sup> раствора  $\alpha$ -бензоиноксиса.

Раствор с осадком охлаждают до 5—10 °C, периодически перемешивая, добавляют фильтробумажную массу и осадок отфильтровывают на фильтр «синяя лента». Если первые 50 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> аммиака и 10 см<sup>3</sup> раствора перекиси водорода, приливают воды до объема 75—80 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> в избыток, 40 см<sup>3</sup> раствора уксуснокислого аммония концентрации 500 г/дм<sup>3</sup> 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 аликовтной 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—акрилена и измеряют абсорбцию молибдена при длине волны 313,3 нм.

### 5.2. Аппаратура и реактивы

Атомно-абсорбционный пламеный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения молибдена.

Акрилен 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<sup>3</sup>, содержащую 500 см<sup>3</sup> воды, добавляют при непрерывном перемешивании 150 см<sup>3</sup> серной кислоты, затем 150 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> соляной кислоты и осторожно окисляют небольшим количеством азотной кислоты. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

Молибден металлический марки МЧВП.

Стандартные растворы молибдена.

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

1 см<sup>3</sup> раствора A содержит 0,001 г молибдена.

Раствор B: 25 см<sup>3</sup> раствора A переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора B 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<sup>3</sup>, добавляют 30 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> смеси соляной и азотной кислот при нагревании. Раствор упаривают до небольшого объема, охлаждают, а затем добавляют 30 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> воды, нагревают до растворения солей и после охлаждения переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

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

Аликовтные части раствора помещают в мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют раствор железа в количестве, указанном в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля молибдена, %	Содержание молибдена в анализируемом растворе, мкг/см <sup>3</sup>	Разбавление основного раствора, см <sup>3</sup>	Фактор разбавления	Объем раствора железа, см <sup>3</sup>
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<sup>3</sup> раствора хлористого аммония, доводят до метки водой и перемешивают.

В раствор контрольного опыта вводят 10 см<sup>3</sup> раствора железа и все остальные растворы, применяемые во время проведения анализа.

## C. 10 ГОСТ 12354-81

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<sup>3</sup> помещают по 10 см<sup>3</sup> раствора железа и в шесть из них последовательно приливают 0,2; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> воды, нагревают до растворения солей и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> 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 $\rightarrow$ 0,05	0,01	$\rightarrow$ 1,0 $\rightarrow$ 2,0	0,07
$\rightarrow$ 0,05 $\rightarrow$ 0,10	0,02	$\rightarrow$ 2,0 $\rightarrow$ 5,0	0,1
$\rightarrow$ 0,10 $\rightarrow$ 0,25	0,03	$\rightarrow$ 5,0 $\rightarrow$ 10,0	0,2
$\rightarrow$ 0,25 $\rightarrow$ 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 $\rightarrow$ 0,10	0,01	$\rightarrow$ 2,00 $\rightarrow$ 3,00	0,10
$\rightarrow$ 0,10 $\rightarrow$ 0,25	0,02	$\rightarrow$ 3,00 $\rightarrow$ 5,00	0,12
$\rightarrow$ 0,25 $\rightarrow$ 0,50	0,03	$\rightarrow$ 5,00 $\rightarrow$ 10,00	0,15
$\rightarrow$ 0,50 $\rightarrow$ 1,00	0,04		