
ЕВРАЗИЙСКИЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(EASCC)

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



МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ
СТАНДАРТ

ГОСТ
12348 —
202_

(Проект,
первая редакция)

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения марганца

Настоящий проект стандарта не подлежит применению до его утверждения

Москва
Российский институт стандартизации
202

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина» (ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 120 «Чугун, сталь, прокат»

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от _____ № _____)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации

4 ВЗАМЕН ГОСТ 12348-78

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случаях пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты».

Исключительное право официального опубликования настоящего стандарта на территории указанных выше государств принадлежит национальным (государственным) органам по стандартизации этих государств

Содержание

1 Область применения.....	
2 Нормативные ссылки.....	
3 Термины и определения.....	
4 Обозначения и сокращения	
5 Общие требования	
6 Фотометрический метод определения марганца (0,005 %–10,0 %)	
7 Титриметрический метод определения марганца (0,30 %–10,0 %) в сталях, не со- держащих кобальт	
8 Метод потенциометрического титрования определения марганца (4,0 %–40,0 %) в сталях (сплавах), содержащих менее 0,10 % ванадия и менее 0,50 % кобальта ...	
9 Атомно-абсорбционный метод определения марганца (0,01 %–5,0 %)	
10 Контроль стабильности градуировочных характеристик.....	
11 Выполнение измерений, контроль приемлемости результатов измерений.....	
12 Контроль качества результатов измерений	
13 Оформление результатов измерений	
14 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости.....	
15 Требования к квалификации персонала	
16 Требования к безопасности	
Приложение А (обязательное) Значения пределов повторяемости, воспроизво- димости и нормативы контроля	

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения марганца

Alloyed and stainless steels and alloys. Methods of manganese determination

Дата введения — 202 — —

1 Область применения

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

Фотометрический – при массовой доле марганца от 0,005 % до 10,0 %;

Титриметрический (арсенитно-нитритный) – при массовой доле марганца от 0,30 % до 10,0 %;

Потенциометрический – при массовой доле марганца от 4,0 % до 40,0 %;

Атомно-абсорбционный – при массовой доле марганца от 0,01 % до 5,0 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004¹⁾ Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 12.4.009 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 342 Реактивы. Натрий дифосфат 10-водный. Технические условия

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

- ГОСТ 1277 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия
- ГОСТ 1973 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия
- ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 3760 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 4197 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия
- ГОСТ 4201 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия
- ГОСТ 4204 Реактивы. Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4233 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4461 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 5457 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
- ГОСТ 5839 Реактивы. Натрий щавелевокислый. Технические условия
- ГОСТ 6008 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
- ГОСТ 6552 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия
- ГОСТ 6691 Реактивы. Карбамид. Технические условия
- ГОСТ 10262 Реактивы. Цинка окись. Технические условия
- ГОСТ 10929 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
- ГОСТ 11125 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 14261 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 14262 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
- ГОСТ 20478 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия
- ГОСТ 20490 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
- ГОСТ 28473 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

Примечание – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на

который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины по ГОСТ 34951, РМГ 29 [1], РМГ 61 [2], РМГ 91 [3], а также следующие термины с соответствующими определениями:

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

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

3.3 склянка: стеклянная посуда для лаборатории, представляющая собой стеклянный плоскодонный цилиндрический сосуд определенного объема, из темного или светлого стекла, с узким либо широким горлом, а также пробкой.

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

3.5 государственный стандартный образец; ГСО: Стандартный образец материала (вещества), признанный федеральным органом исполнительной власти Российской Федерации, осуществляющим функции в сфере технического регулирования и метрологии.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4 Обозначения и сокращения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения и сокращения:

II; III; VII – степени окисления химического элемента;

ГСО – государственный стандартный образец;

СОП – стандартный образец предприятия;

m – масса навески стали (сплава);

m_1 – масса марганца, определенная по градуировочному графику;

m_{CO} – масса навески стандартного образца;

C – значение массовой доли химического элемента;

C_m – массовая доля марганца в стандартном образце;

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

V – объем раствора, израсходованный на титрование.

T – массовая концентрация раствора;

f – коэффициент пересчета стандартного раствора марганцовокислого калия на раствор с молярной концентрацией 0,04 моль/дм³;

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

σ_r – среднее квадратическое отклонение предела повторяемости;

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

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

K_T – норматив контроля правильности результатов измерений;

R_L – предел внутрилабораторной прецизионности;

R – предел воспроизводимости;

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

u – неопределенность результата измерения;

U – расширенная неопределенность результата измерений;

k – коэффициент охвата.

5 Общие требования

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

6 Фотометрический метод определения марганца (0,005 %–10,0 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) при концентрации его в растворе в пределах 0,001–0,012 мг/мл в сернокислой среде (1,0–3,5 н.) йоднокислым калием до марганцовой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 535–545 нм.

6.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;
- кислота соляная по ГОСТ 3118;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125 и разбавленная в соотношении 1:1, 1:100;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- смесь серной и ортофосфорной кислот, приготовленная в соответствии с 6.3.1;
- калий или натрий йоднокислый, 5 %-ный раствор, приготовленный в соответствии с 6.3.2;
- калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;
- перекись водорода по ГОСТ 10929, 30 %-ный раствор;
- железо карбонильное особо чистое, содержащее не более 0,001% марганца;
- марганец сернокислый, стандартные растворы А, Б и В, приготовленные в соответствии с 6.3.3;
- вода, не содержащая восстановителей, приготовленная в соответствии с 6.3.4;
- универсальная индикаторная бумага.

6.3 Подготовка к выполнению измерений

6.3.1 Смесь серной и ортофосфорной кислот

Для приготовления смеси серной и ортофосфорной кислот: к 750 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 150 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и охлаждают.

6.3.2 Калий или натрий йоднокислый, 5 %-ный раствор

Для приготовления калий или натрий йоднокислого, 5 %-ного раствора: 50 г йоднокислого калия растворяют в 800 см³ азотной кислоты в соотношении 1:1, раствор охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

6.3.3 Стандартные растворы сернокислого марганца

6.3.3.1 Приготовление раствора А: 0,5754 г марганцовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного на воздухе, помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 20 см³ серной кислоты в соотношении 1:4 и осторожно, по каплям, при перемешивании, обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20–30 см³ воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,2 мг марганца.

Вместо приготовления раствора А, допускается использование готовых стандартных растворов марганца концентрацией 1000 мг/дм³.

6.3.3.2 Приготовление раствора Б: 100 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

6.3.3.3 Приготовление раствора В: 50 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца.

Раствор В готовят перед применением.

6.3.4 Вода, не содержащая восстановителей

Для приготовления воды, не содержащая восстановителей, в колбу вместимостью 1,5–2 дм³ наливают 1 дм³ воды, приливают по каплям серную кислоту до уровня рН 3 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5–7 минут и охлаждают.

Вода, не содержащая восстановителей, применяется для разбавления окисленных растворов, подготовленных для фотометрирования.

6.4 Выполнение измерений

6.4.1 Приготовление аликвотной части раствора

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

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески стали (сплава), г	Аликвотная часть, см ³
От 0,005 до 0,05	2	40
» 0,05 » 0,50 включ.	1	50
Св. 0,50 » 2,0 включ.	0,5	25
» 2,0 » 5,0 включ.	0,25	20
» 5,0 » 10,0 включ.	0,1	20

6.4.1.2 Навеску стали (сплава) помещают в стакан вместимостью 250–300 см³, приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 5–10 минут. Затем осторожно приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

6.4.1.3 Если карбиды не разложились, то, сняв и обмыв стекло, раствор выпаривают до паров серной кислоты, осторожно, по стенке стакана, прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают до паров серной кислоты.

Нерастворимые в этих условиях стали (сплавы) можно растворять в соляной кислоте или в смеси соляной и азотной кислот. Затем к раствору приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, выпаривают его до паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты.

6.4.1.4 Содержимое стакана охлаждают до исчезновения паров серной кислоты растворяют соли в 50–60 см³ воды и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на фильтр «белая лента», собирая фильтрат и промывную жидкость в мерную колбу вместимостью 250 см³, при массовой доле марганца свыше 0,05 % или в мерную колбу вместимостью 100 см³ при массовой доле марганца от 0,005 до 0,05 %. Стакан и осадок на фильтре промывают 3–5 раз азотной кислотой в соотношении 1:100. Фильтр с осадком отбрасывают. Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

6.4.1.5 Аликвотную часть, в соответствии с таблицей 1, раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 50 см³, 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и 10 см³ раствора йоднокислого калия.

Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 1 минуту и оставляют на водяной бане при температуре приблизительно 90 °С в течение 40–50 минут. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

6.4.1.6 Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530–550 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

6.4.1.7 Для приготовления раствора сравнения алиquotную часть раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 70 см³, 2–3 капли соляной кислоты, нагревают до кипения, кипятят 2–3 минуты, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

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

6.4.2 Построение градуировочного графика

6.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца свыше 0,05 %

В стакан вместимостью 250–300 см³ помещают 2 г карбонильного железа, приливают 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

По 10 см³ полученного раствора помещают в восемь конических колб вместимостью 250 см³, в семь колб добавляют последовательно 1; 2; 4; 6; 8; 10 и 12 см³ стандартного раствора Б сернокислого марганца, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мг марганца.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ раствора йоднокислого калия. Содержимое колб нагревают до кипения, кипятят 1 минуту и оставляют стоять при температуре приблизительно 90 °С в течение 40–50 минут.

В восьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактивах.

6.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,005 % до 0,05 %

В семь стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 2 г карбонильного железа, приливают по 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В семь колб вместимостью 250 см³ помещают по 40 см³ полученного раствора железа и в шесть из них добавляют 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,02; 0,04; 0,10; 0,20 и 0,40 мг марганца.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 5 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ йодноокислого калия. Растворы нагревают до кипения, кипятят 1–2 минуты и оставляют на 40–50 минут при температуре 90 °С.

Раствор в седьмой колбе используют для проведения контрольного опыта и в качестве раствора сравнения.

6.4.2.3 Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

6.4.2.4 Измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530–550 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного анализа.

6.4.2.5 По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

6.4.2.6 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным по массовой доле марганца, проводя их через весь ход анализа (согласно 6.4) и варьируя навески таким образом, чтобы масса марганца составляла от 0,02 до 0,40 мг в фотометрируемом объеме.

6.5 Обработка результатов измерений

6.5.1 Массовую долю марганца X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

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

m_1 – масса марганца, определенная по градуировочному графику, мг.

7 Титриметрический метод определения марганца (0,30 %–10,0 %) в сталях (сплавах), не содержащих кобальт

7.1 Определение марганца в сталях (сплавах), содержащих до 1,0 % хрома

7.1.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) надсернокислым аммонием до марганцевой кислоты в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Ионы MnO_4 оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия или раствором тиосульфата натрия.

7.1.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, разбавленная в соотношении 1:4;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- смесь серной, ортофосфорной и азотной кислот, приготовленная в соответствии с 7.1.3.1;
- универсальная индикаторная бумага;
- аммоний надсернокислый (персульфат аммоний) по ГОСТ 20478, 20 %-ный раствор;
- серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, 0,5 %-ный раствор;
- натрий хлористый по ГОСТ 4322, 0,2 %-ный раствор.
- ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973

- натрий мышьяковистокислый орто (Na_3AsO_3) по нормативно-технической документации;
- натрий двууглекислый по ГОСТ 4201;
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 15%-ный раствор
- натрий азотнокислый по ГОСТ 4197;
- натрия арсенит-нитрит, стандартный раствор, приготовленный в соответствии с 7.1.3.2.

7.1.3 Подготовка к выполнению измерений

7.1.3.1 Смесь серной, ортофосфорной и азотной кислот

Для приготовления смеси серной, ортофосфорной и азотной кислот: к 550 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 90 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и приливают 260 см³ азотной кислоты.

7.1.3.2 Стандартный раствор натрия арсенит-нитрита

Для приготовления стандартного раствора натрия арсенит-нитрита: 1,5 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 400–600 см³, содержащий 25 см³ горячего 15 %-ного раствора гидроокиси натрия, растворяют при умеренном нагревании, разбавляют водой до 120–130 см³ и охлаждают. Затем к раствору приливают серную кислоту в соотношении 1:4 до уровня pH 7 по универсальной индикаторной бумаге и еще 2–3 см³. Добавляют двууглекислый натрий до уровня pH 7 по универсальной индикаторной бумаге. В полученном растворе растворяют 0,85 г азотистокислого натрия, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют воду до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто, 2,91 г мышьяковистокислого натрия орто помещают в стакан вместимостью 400–600 см³, приливают 120–150 см³ воды и перемешивают до полного растворения соли.

Далее подготовку раствора проводят так же, как из мышьяковистокислого ангидрида. При содержании в соли кристаллизационной воды ее учитывают при расчете навески, необходимой для приготовления стандартного раствора.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия устанавливают по стандартному образцу стали, близкому по составу и массовой доле марганца к анализируемому образцу, проведенному через все стадии анализа, как указано в 7.1.4.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия T , выраженную в граммах марганца, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m_{\text{CO}} \cdot C_m}{V \cdot 100}, \quad (2)$$

где m_{CO} – масса навески стандартного образца, г;

C_m – массовая доля марганца в стандартном образце, %;

V – объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

7.1.4 Выполнение измерений

7.1.4.1 Отбирают навеску стали (сплава) массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Масса навески стали (сплава), г	Разведение, см ³	Аликвотная часть, см ³
От 0,30 до 1,0 включ.	0,5	—	—
Св. 1,0 » 2,0 включ.	0,25	—	—
» 2,0 » 5,0 включ.	0,1	—	—
» 5,0 » 10,0 включ.	0,1	200	100
Примечание – Знак «—» означает, что при данной массовой доле марганца разведение раствора не требуется			

7.1.4.2 Навеску стали (сплава) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. Полученный раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют водой приблизительно до 150 см³, прибавляют 10 см³ азотнокислого серебра, 10 см³ раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения и выдерживают на теплом месте плиты 1 минуту. Затем раствор охлаждают до температуры от 10 °С до 35 °С, приливают 10 см³ раствора хлористого натрия и сразу же титруют раствором арсенит-нитрита натрия до исчезновения малиновой окраски.

7.1.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю марганца X , в процентах, вычисляют по формуле

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

где V – объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, мл;

T – массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия, выраженная в граммах марганца;

m – масса навески стали (сплава), соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

7.2 Определение марганца в сталях (сплавах), содержащих более 1,0 % хрома

7.2.1 Сущность метода

Мешающие определению марганца химические элементы осаждают окисью цинка, затем в фильтрате после добавления кислоты марганец (II) окисляют надсерноокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра до марганца (VII) и последний оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия.

7.2.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261 и разбавленная в соотношении 1:1;
- аммиак водный по ГОСТ 3760;
- кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;
- окись цинка по ГОСТ 10262, суспензия в воде, приготовленная в соответствии с 7.2.3;
- фильтр «белая лента»;
- остальные реактивы и растворы по 7.1.2.

7.2.3 Подготовка к выполнению измерений

Для приготовления суспензии окиси цинка в воде: 50 г окиси цинка, не содержащей марганца, карбонатов и восстановителей, помещают в фарфоровую ступку, приливают горячей воды и тщательно растирают пестиком, затем добавляют 250–300 см³ горячей воды и перемешивают.

Окись цинка, содержащую карбонаты и восстановители, предварительно прокалывают при температуре 800 °С.

7.2.4 Выполнение измерений

7.2.4.1 Отбирают навеску стали (сплава) массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Масса навески стали (сплава), г
От 0,30 до 1,0 включ.	1
Св. 1,0 » 2,0 включ.	0,5
» 2,0 » 5,0 включ.	0,25
» 5,0 » 10,0 включ.	0,1

7.2.4.2 Навеску стали (сплава) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40–50 см³ серной кислоты в соотношении 1:4 и нагревают до растворения навески. Затем прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2–3 см³.

Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Если карбиды не разложились, то осторожно прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки колбы обмывают водой и растворяют соли при нагревании.

7.2.4.3 Если сталь (сплав) трудно растворяется в серной и азотной кислотах, ее навеску помещают в стакан вместимостью 300–400 см³, приливают 30 см³ соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 и нагревают до растворения навески. Затем приливают 10 см³ серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и охлаждают. Стенки стакана обмывают водой, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют около 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

7.2.4.4 Раствор, полученный любым из способов по 7.2.4.2 или 7.2.4.3, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, прибавляют раствор аммиака до появления красно-бурой окраски.

В случае появления осадка гидроокисей добавляют по каплям серную кислоту в соотношении 1:4 до растворения осадка.

К раствору прибавляют небольшими порциями суспензию окиси цинка до появления на дне колбы небольшого белого осадка. Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

7.2.4.5 Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. Наполнив колбу до метки, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250–300 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот и заканчивают определение, как указано в 7.1.4.2, начиная со слов: «... прибавляют 10 см³ раствора азотнокислого серебра...».

7.2.5 Обработка результатов измерений

7.2.5.1 Массовую долю марганца X , в процентах, вычисляют по формуле

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

где V – объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, мл;

T – массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия, выраженная в граммах марганца;

m – масса навески стали (сплава), соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

8 Метод потенциометрического титрования определения марганца (4,0 %–40,0 %) в сталях (сплавах), содержащих менее 0,10 % ванадия и менее 0,50 % кобальта

8.1 Сущность метода

Метод основан на реакции окисления марганца (II) до марганца (III) марганцовокислым калием в нейтральной среде (при уровне pH около 7).

При этом, железо, хром и другие элементы, мешающие определению марганца, связывают в пиррофосфатные комплексы.

8.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

а) установка для потенциометрического титрования:

1) пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный,

2) хлорсеребряный или вольфрамовый;

3) магнитная мешалка;

4) милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющий четко фиксировать изменение потенциала в точке эквивалентности при титровании с выбранной парой электродов.

Примечание – При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет проводить измерения в пределах шкалы прибора.

б) спектрофотометр или фотоэлектроколориметр;

в) кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная в соотношении 1:1;

г) кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;

д) кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262 и разбавленная в соотношении 1:10 и 1:19;

е) кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552;

ж) аммиак водный по ГОСТ 3760 и разбавленный в соотношении 1:1;

и) карбамид (мочевина) по ГОСТ 6691, 5 %-ный раствор;

- к) натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342, насыщенный при температуре от 10 °С до 35 °С раствор, или калий пиропосфорнокислый 10 %-ный раствор;
- л) универсальная индикаторная бумага;
- м) асбестовый фильтр;
- н) натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839, перекристаллизованный и высушенный при температуре 105 °С–110 °С до постоянной массы;
- п) калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, стандартный раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, приготовленный в соответствии с 8.3.

8.3 Подготовка к выполнению измерений

Для приготовления стандартного раствора калия марганцовокислого с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³: 15,8 г перекристаллизованного и высушенного при температуре 120 °С марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. К раствору приливают 25 см³ ортофосфорной кислоты и разбавляют водой до 10 дм³. Раствор оставляют стоять на 6 суток в закрытой склянке, затем его декантируют или фильтруют через асбестовый фильтр в склянку из темного стекла.

Допускается приготовление стандартного раствора калия марганцовокислого из стандарт-титра (фиксана) калия марганцовокислого.

Массовую концентрацию стандартного раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислому натрию и выражают в граммах марганца путем соответствующего пересчета. Для этого в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 200 см³ серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:19, нагревают до температуры 70 °С–75 °С и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски.

К содержимому колбы прибавляют 0,1340 г щавелевокислого натрия и после растворения навески титруют при перемешивании раствором марганцовокислого калия до устойчивой в течение 1 минуты розовой окраски. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60 °С.

0,1340 г щавелевокислого натрия соответствует 40 мл раствора марганцовокислого калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³.

Коэффициент f пересчета стандартного раствора марганцовокислого калия на раствор с молярной концентрацией 0,04 моль/дм³ вычисляют по формуле

$$f = \frac{40}{V}, \quad (5)$$

где V – объем раствора марганцевокислого калия, израсходованный на титрование, см^3 .

При потенциометрическом титровании марганца в присутствии пирофосфат-ионов 1 мл раствора марганцевокислого калия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ соответствует 0,002197 г марганца.

Массовую концентрацию раствора марганцевокислого калия T , выраженную в граммах марганца, вычисляют по формуле

$$T = 0,002197 \cdot f, \quad (6)$$

8.4 Выполнение измерений

8.4.1 Навеску стали (сплава) массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 400 см^3 , приливают 30 см^3 соляной кислоты, разбавленной в соотношении 1:1, 5 см^3 азотной кислоты и нагревают до растворения навески.

Раствор выпаривают до объема приблизительно 3–5 см^3 , добавляют 50 см^3 воды, растворяют соли, добавляют 5 см^3 раствора карбамида и охлаждают.

8.4.2 К охлажденному раствору прибавляют раствор аммиака по каплям до появления красно-бурой окраски.

Если появится осадок гидроокисей металлов, то его растворяют, прибавляя по каплям серную кислоту, разбавленную в соотношении 1:10.

Затем к раствору приливают 150 см^3 насыщенного раствора пирофосфорнокислого натрия или раствора пирофосфорнокислого калия и устанавливают уровень pH среды около 7 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя, если необходимо, по каплям серную кислоту, разбавленную в соотношении 1:10 или раствор аммиака, разбавленный в соотношении 1:1.

8.4.3 В стакан с испытуемым раствором помещают электроды, включают магнитную мешалку, перемешивают раствор 0,5—1 минут и, не выключая мешалку, титруют марганец раствором марганцевокислого калия.

Вначале раствор марганцевокислого калия приливают быстро, а вблизи точки эквивалентности — по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли.

Объем раствора марганцевокислого калия, затраченный на титрование до максимального изменения показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

8.4.4 После каждого титрования электроды промывают серной кислотой, разбавленной в соотношении 1:10 и водой.

8.4.5 По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

8.5 Обработка результатов измерений

8.5.1 Массовую долю марганца X , в процентах, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (7)$$

где V – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, мл;

T – массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в граммах марганца;

m – масса навески стали (сплава), г.

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

9.1 Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух-ацетилен или ацетилен-закись азота.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха и сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения марганца атомно-абсорбционным методом.

9.2 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и растворы

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр;
- лампа с полым катодом для определения марганца;
- ацетилен по ГОСТ 5457;
- баллон с закисью азота;
- компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом;

- кислота соляная по ГОСТ 3118 или ГОСТ 14261;
- кислота азотная по ГОСТ 4461 или ГОСТ 11125;
- железо карбонильное особо чистое содержащее не более 0,001 % марганца;
- марганец металлический марки Мн998 по ГОСТ 6008;
- марганец солянокислый, стандартные растворы А, Б и В, приготовленные в соответствии с 9.3.2;
- универсальная индикаторная бумага;
- фильтр «белая лента».

9.3 Подготовка к выполнению измерений

9.3.1 Подготовка атомно-абсорбционного пламенного спектрофотометра

Подготовку прибора выполняют в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией.

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр настраивают на резонансную линию 279,5 нм или 403,0 нм в зависимости от массовой доли марганца в образце, в соответствии с таблицей 7.

После включения подачи газа и зажигания горелки распалывают воду и устанавливают нулевое показание прибора.

9.3.2 Стандартные растворы солянокислого марганца

9.3.2.1 Приготовление раствора А: 1 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см³ соляной кислоты, осторожно, по каплям, прибавляют 1–2 см³ азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 1 мг марганца.

Допускается использование готовых стандартных растворов марганца с концентрацией 1000 мг/дм³.

9.3.2.2 Приготовление раствора Б: 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

9.3.2.3 Приготовление раствора В: 20 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца.

9.4 Выполнение измерений

9.4.1 Приготовление аликвотной части раствора

9.4.1.1 Отбирают навеску стали (сплава) массой, в зависимости от массовой доли марганца, в соответствии с таблицей 7.

Таблица 7

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г (при разбавлении 100 см ³)	Аналитическая (резонансная) линия, нм
От 0,01 до 0,20 включ.	0,2	279,5
Св. 0,20 » 0,50 включ.	0,1	279,5
» 0,50 » 2,0 включ.	0,2	403,0
» 2,0 » 5,0 включ.	0,1	403,0

9.4.1.2 Навеску стали (сплава) помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в смеси 10 см³ соляной и 3–5 см³ азотной кислот. Полученный раствор выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата.

9.4.1.3 Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы до получения стабильных результатов для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

9.4.1.4 Подсчитывают среднее значение оптической плотности контрольного раствора и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов.

По градуировочному графику, построенному в соответствии с 9.4.2, находят массу марганца в миллиграммах в испытуемом растворе.

9.4.2 Построение градуировочного графика

9.4.2.1 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,10 % до 0,50 %

9.4.2.1.1 В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора Б солянокислого марганца, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мг марганца соответственно.

В каждую колбу прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

9.4.2.1.2 Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

9.4.2.1.3 Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

9.4.2.1.4 Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

9.4.2.2 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,50 % до 5,0 %

9.4.2.2.1 В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 3; 4 и 5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 1; 2; 3; 4 и 5 мг марганца соответственно.

В каждую колбу прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают.

9.4.2.2.2 Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

9.4.2.2.3 Далее поступают, как указано в 9.4.2.1.3 и 9.4.2.1.4.

9.4.2.3 Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,01 % до 0,10 %

В шесть стаканов вместимостью 250–300 см³ помещают по 0,2 г железа и растворяют в 10 см³ соляной и 3–5 см³ азотной кислот. Растворы выпаривают досуха.

Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты и растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³.

В пять мерных колб прибавляют 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12 и 0,20 мг марганца соответственно, доливают до метки водой и перемешивают.

Далее поступают как указано в 9.4.2.1.2 – 9.4.2.1.4.

В качестве нулевого раствора используют раствор в шестой колбе, не содержащей марганец.

9.4.2.4 Градуировочный график допускается строить по стандартным образцам, аттестованным по массовой доле марганца, проводя их через весь ход анализа (согласно 9.4) и варьируя навески таким образом, чтобы масса марганца составляла:

- от 0,02 до 0,20 мг – при массовой доле марганца от 0,01 % до 0,10 %;
- от 0,20 до 1 мг – при массовой доле марганца свыше 0,10 % до 0,50 %;
- от 1 до 5 мг – при массовой доле марганца свыше 0,50 % до 5,0 %.

9.5 Обработка результатов измерений

Массовую долю марганца X , в процентах, вычисляют по формуле 1.

10 Контроль стабильности градуировочных характеристик

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

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

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

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

$$\Delta C = C_0 - C, \quad (8)$$

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

10.3 Если ΔC превышает допускаемое значение δ_{CT} в соответствии с Приложением А, таблица А.1, измерения повторяют. Если при повторных измерениях ΔC превышает допускаемое значение, осуществляют восстановление градуировочной характеристики.

11 Выполнение измерений, контроль приемлемости результатов

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

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

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

$$|C_1 - C_2| \leq r \quad (9)$$

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

11.3 Если условие (9) не выполняется, проводят еще одно измерение и вычисляют разность между максимальным $C_{\max}$ и минимальным $C_{\min}$ результатами измерений.

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

Если абсолютное расхождение между результатами трех измерений не превышает предела $CR_{0.95}$, определенного по формуле (10),

$$|C_{\max} - C_{\min}| \leq CR_{0.95} \quad (10)$$

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

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

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

11.4 Если условие (10) не выполняется, результаты измерений располагают в ряд по возрастанию ($C_1 < C_2 < C_3$) и в качестве окончательного результата принимают значение второго наименьшего измерения (C_2) с последующим выяснением и устранением причин повышенного разброса результатов.

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

12 Контроль качества результатов измерений

12.1 Контроль правильности результатов анализа

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

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

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

12.2 Контроль внутрилабораторной прецизионности результатов измерений

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

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

12.2.3 Внутрилабораторную прецизионность результатов измерений считают удовлетворительной, если число расхождений результатов первичного и повторного анализов, превышающих допускаемое значение предела внутрилабораторной прецизионности R_L , приведенное в Приложении А, таблица А.1, составляет не более 5 % числа проконтролированных результатов.

12.3 При соблюдении условий разделов 11 и 12 характеристика погрешности (расширенная неопределенность) результата измерений не превысит значения $\Delta(U)$, приведенного в Приложении А, таблица А.1.

13 Оформление результатов измерений

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

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

$$\bar{C} \pm \Delta(U), \quad (11)$$

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

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

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

14 Контроль приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

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

15 Требования к квалификации персонала

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

16 Требования безопасности

При выполнении измерений следует соблюдать следующие требования безопасности:

- электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019;
- организацию обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004;
- помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009;

- требования инструкции по охране труда и промышленной безопасности, действующей в лаборатории.

Приложение А
(обязательное)

Значения пределов повторяемости, воспроизводимости и нормативы контроля

Таблица А.1

В процентах

Массовая доля химического элемента C	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$ ($P = 0,95$)	Предел повторяемости r ($P = 0,95$)	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}$ ($P = 0,95$)	Предел воспроизводимости R ($P = 0,95$)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ст}$ ($P = 0,90$)	Норматив контроля правильности K_T ($P = 0,90$)	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности R_L ($P = 0,95$)
От 0,005 до 0,010 включ.	0,0018	0,0017	0,0021	0,0024	0,0015	0,0015	0,0021
Св. 0,010 » 0,02 »	0,0023	0,0022	0,0026	0,0033	0,0020	0,0020	0,0028
» 0,02 » 0,05 »	0,004	0,004	0,005	0,006	0,003	0,003	0,005
» 0,05 » 0,10 »	0,007	0,007	0,008	0,010	0,006	0,006	0,008
» 0,10 » 0,20 »	0,012	0,011	0,013	0,017	0,010	0,010	0,014
» 0,20 » 0,5 »	0,019	0,019	0,023	0,026	0,016	0,016	0,022
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,02	0,03	0,04	0,02	0,02	0,03
» 1,0 » 2,0 »	0,04	0,04	0,04	0,05	0,03	0,03	0,04
» 2,0 » 5,0 »	0,06	0,06	0,07	0,08	0,05	0,05	0,07

Окончание таблицы А.1

Массовая доля химического элемента С	Доверительные границы погрешности, $\pm\Delta$ ($P = 0,95$)	Предел повторяемости r ($P = 0,95$)	Критический диапазон для трех параллельных определений $CR_{0,95}$ ($P = 0,95$)	Предел воспроизводимости R ($P = 0,95$)	Норматив контроля стабильности градуировочной характеристики $\delta_{ст}$ ($P = 0,90$)	Норматив контроля правильности K_T ($P = 0,90$)	Норматив контроля внутрилабораторной прецизионности R_L ($P = 0,95$)
» 5,0 » 10,0 »	0,09	0,09	0,11	0,13	0,08	0,08	0,11
» 10,0 » 20,0 »	0,15	0,15	0,18	0,21	0,12	0,12	0,17
» 20,0 » 40,0 »	0,25	0,25	0,30	0,36	0,21	0,21	0,30

Библиография

- | | |
|--|--|
| [1] Рекомендации по
межгосударственной
стандартизации
РМГ 29–2013 | Государственная система обеспечения единства измерений.
Метрология. Основные термины и определения |
| [2] Рекомендации по
межгосударственной
стандартизации
РМГ 61–2010 | Государственная система обеспечения единства измерений.
Показатели точности, правильности, прецизионности методик
количественного химического анализа. Методы оценки |
| [3] Рекомендации по
межгосударственной
стандартизации
РМГ 91–2019 | Государственная система обеспечения единства измерений.
Использование понятий «погрешность измерения» и
«неопределенность измерений». Общие принципы |

УДК 669.15–194:546.711.06:006.354

МКС 77.080.20

Ключевые слова: легированная сталь, нержавеющая сталь, сплав, массовая доля, марганец, фотометрический метод, титриметрический (арсенитно-нитритный) метод, потенциометрический метод, атомно-абсорбционный метод

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

К.А. Чудный

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

С.А. Горшков

