

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ  
ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКОГО И НЕФТЯНОГО АППАРАТОСТРОЕНИЯ  
(ВНИИПТХимнефтеаппаратуры)



АТТЕСТАТ  
НА МЕТОДИКУ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ  
МАРГАНЦА В ЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЯХ ПРИ КОНТРОЛЕ  
ИСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*РДМ 929-05-93*

Срок действия установлен с "1" декабря 1992  
до "1" декабря 1997

Заведующий отделом №29  
канд. техн. наук

В. Л. Мирочник

Исполнители:

по разработке методики выполнения  
измерений

науч. сотрудник

Т. Н. Очкова

лаборант У разряда

А. Н. Тушинская

по метрологической экспертизе

ведущий инженер-метролог

Г. Н. Михайлова

Волгоград 1992

Настоящий аттестат распространяется на легированные и высоколегированные стали и устанавливает титриметрический метод определения марганца в диапазоне от 0,05 до 40 %.

Методика предназначена для контроля исходных *материалов* и контроля технологических процессов.

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа по ГОСТ 28473-80.

1.2. Отбор, подготовку и хранение проб проводят в соответствии с ГОСТ 7565-81.

1.3. Определение массовой доли марганца в легированных и высоколегированных сталях проводят в двух параллельных навесках. Случайная погрешность взвешивания  $\pm 0,0002$  г.

В тех условиях, <sup>где</sup> что *пробы*, проводят не реже одного раза в смену анализ двух навесок стандартного образца материала с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего аттестата на методику определения массовой доли марганца.

Массовая доля марганца в стандартном образце и анализируемой пробе не должна отличаться более чем в два раза. Допускается получать большие количества анализируемого компонента путем употребления разных по величине навесок анализируемого материала и стандартного образца, если содержание анализируемого компонента в стандартном образце и в пробах отличается не более чем в три раза.

Тип стандартного образца для контроля правильности устанавливает начальник химической лаборатории.

1.4. За окончательный результат анализа принимается среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений при выполнении следующих требований к точности результатов:

- расхождение между результатами двух параллельных измерений не должно превышать величин, допускаемых для доверительной вероятности 0,95 расхождений, приведенных в таблице 1;

- воспроизведенная в стандартном образце массовая доля марганца (среднее арифметическое двух параллельных результатов анализа) не должна отличаться от аттестованной более, чем на половину величин допускаемых расхождений, приведенных в таблице 1.

Таблица I

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допусаемые расхождения, %
от 0,05 до 0,15	0,01
св. 0,15 " 0,40	0,02
" 0,40 " 0,80	0,03
" 0,80 " 2,00	0,05
" 2,00 " 5,00	0,08
" 5,00 " 10,00	0,10
" 10,00 " 20,00	0,20
" 20,00 " 40,00	0,30

1.5. При невыполнении одного из требований, указанных в п.1.4, проводят повторные измерения массовой доли марганца. Если при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

## 2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Измерение массовой доли марганца в легированных и высоколегированных сталях следует выполнять титриметрическим методом, с предварительным отделением хрома и большинства элементов водной суспензией окиси цинка. Титриметрический метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернокислом растворе до семивалентного надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра. Образовавшаяся марганцовая кислота, окрашивающая раствор в характерный фиолетово-красный цвет, восстанавливается сернистокислым натрием.

## 3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ

3.1. Весы аналитические с разновесами.

3.2. Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки по ГОСТ 20292-74.

3.3. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы по ГОСТ 1770-74.

3.4. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

- 3.5. Кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор 1:4.  
 3.6. Кислота азотная по ГОСТ 4461-77.  
 3.7. Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор 1:1.  
 3.8. Аммиак водный по ГОСТ 3760-79.  
 3.9. Серебро азотнокислородное по ГОСТ 1277-75, раствор с массовой долей 0,5 %.  
 3.10. Аммоний надсернистокислый (персульфат) по ГОСТ 20478-75, раствор с массовой долей 20 %.  
 3.11. Окись цинка по ГОСТ 10262-73.  
 3.12. Натрий серноватистокислый по ГОСТ 27068-86, титрованный раствор.

#### 4. АЛГОРИТМ ОПЕРАЦИЙ ПО ПОДГОТОВКЕ РАСТВОРОВ К АНАЛИЗУ

4.1. Смесь кислот готовят следующим образом: к 845 см<sup>3</sup> воды приливают при перемешивании 120 см<sup>3</sup> серной кислоты, 15 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 20 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, перемешивают и охлаждают.

4.2. Окись цинка (суспензия) готовят следующим образом: 20-25 г окиси цинка помещают в стакан и приливают 150-200 см<sup>3</sup> воды. Перед употреблением смесь хорошо перемешивают стеклянной палочкой для придания ей однородной консистенции.

4.3. Натрий серноватистокислый (тиосульфат) титрованный раствор готовят следующим образом: 0,6 г серноватистокислого натрия и 0,2 г азотистокислого натрия растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, переводят в мерную колбу вместимостью 1 л, доводят до метки водой и перемешивают.

Титр раствора тиосульфата натрия устанавливают по стандартному образцу, близкому по химическому составу и содержанию марганца к анализируемой пробе и проведенному через все стадии анализа.

Титр раствора тиосульфата натрия (Т), выраженный в граммах, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100}$$

- где  $C$  - массовая доля марганца в стандартном образце, %;  
 $m$  - масса навески стандартного образца, г;  
 $V$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

## 5. АЛГОРИТМ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Навеску легированной стали массой от 0,25 г до 1,0 г, в зависимости от массовой доли марганца (табл.2), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют одним из способов:

способ 1. Навеску растворяют в 40 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:4, и растворяют при нагревании. По окончании растворения прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания и кипятят до удаления окислов азота;

способ 2. Навеску растворяют в 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты плотностью 1,40 г/см<sup>3</sup> и 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты плотностью 1,19 г/см<sup>3</sup>, после растворения приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты плотностью 1,82 г/см<sup>3</sup> и дважды выпаривают раствор до появления паров серной кислоты. После растворения навески и полного удаления ионов хлора содержимое колбы переводят количественно в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, по каплям добавляют аммиак водный для нейтрализации избытка кислоты, но не до выпадения гидроокиси и небольшими порциями приливают суспензию окиси цинка до появления её нерастворяющегося избытка на дне колбы в виде осадка. Содержимое колбы разбавляют водой (но не до метки), хорошо перемешивают, охлаждают, затем доводят до метки водой и вновь перемешивают. После отстаивания и просветления часть раствора отфильтровывают через фильтр "красная лента", первые порции отбрасывают.

Таблица 2

Массовая доля марганца %	Масса навески стали, г	Аликвотная часть, г
От 0,05 до 0,5	1,0	50
Св.0,5 " 5,0	0,5	50
" 5,0 " 40	0,25	25

Аликвотную часть раствора, в зависимости от массовой доли марганца (табл.2), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 25 см<sup>3</sup> смеси кислот и кипятят. В горячий раствор приливают 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 30 см<sup>3</sup> раствора персульфата аммония, нагревают до кипения и выдерживают в теплом месте до прекращения выделения пузырьков кислорода. Раствор охлаждают до комнатной температуры и титруют раствором серноватисто-кислого натрия, приливая с постоянной скоростью до перехода окраски титруемого раствора в слабозеленую. После этого титрованный раствор прибавляют по каплям до полного исчезновения розовой окраски.

## 6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Массовую долю марганца ( $X$ ) в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}$$

где  $T$  - титр раствора тиосульфата натрия, выраженный в г марганца,  
 $V$  - объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>,  
 $m$  - масса навески, г.

## 7. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ (ЛАБОРАНТОВ)

К выполнению измерений массовой доли марганца и обработке результатов анализа могут быть допущены лаборанты 4-5 разрядов согласно единому тарифно-квалификационному справочнику.

## 8. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений массовой доли марганца в легированных сталях должны выполняться требования, которые установлены инструкцией по технике безопасности при работе в химической лаборатории, утвержденной главным инженером предприятия.



**КОМИТЕТ**  
Российской Федерации  
по машиностроению

125047, Москва,  
1-я Тверская-Ямская ул., 1,3  
Для телеграмм: А-47  
Для телефона: ЛУЧ 207279

13.06.96. № 21/2-2-373

на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

Руководителям организаций  
(По списку)

О снятии ограничения срока  
действия отраслевых документов  
по стандартизации

Управление по развитию химического и нефтяного машиностроения утвердило перечни отраслевых стандартов и руководящих технических материалов, с которых снимается ограничение срока действия.

Данное решение продиктовано необходимостью сохранения действующим фонда документов по стандартизации отраслевого уровня, не утративших своей технической актуальности, а также приведения их в соответствие с требованиями ГОСТ 1.4-93, который не устанавливает для таких документов ограничения срока действия.

В целях поддержания современного научно-технического уровня документов указанных в перечнях и информирования предприятий о снятии ограничения их срока действия **ОБЯЗАЮ**:

1. Разработчиков указанных документов (держателей подлинников), по мере необходимости осуществлять их проверку с целью внесения в них изменений, переиздания или отмены в установленном порядке, учитывая при этом современный уровень развития техники, предложения пользователей этими документами и потребителей продукции.

2. Головной организации отрасли по стандартизации АО "НИИХиммаш" представить в вышестоящую организацию по стандартизации информацию о снятии ограничения срока действия с отраслевых стандартов, указанных в перечне;

3. Ведущим организациям по стандартизации в соответствии со своей специализацией информировать предприятия о снятии ограничения срока действия документов, указанных в перечнях.

Приложение. 1. Перечень отраслевых стандартов.

2. Перечень руководящих технических материалов.

Начальник Управления по развитию  
химического и нефтяного машиностроения

 В. Н. Бондарев

Исп. Сарычев С. А.  
Лг. 208-88-64

## Приложение

Перечень нормативно-технических документов,  
разработанных АООТ "ВНИИПТХимнефтеаппаратуры" и  
подлежащих снятию ограничения срока действия

ГОСТ 16098-80	✓ РТМ 26-378-81	ТУ 14-3-1074-82
ГОСТ 19664-74	РТМ 26-381-81	ТУ 26-0303-1532-84
ГОСТ 26182-84	РД 26-02-77-88	ТУ 929-46-93
ОСТ 26-5-88	РДМУ 26-07-01-78	РД 24.200.13-90
ОСТ 26-2079-89	РД 26-11-01-85	РД 24.200.04-90
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> ← ОСТ 26-11-03-84	РД 26-11-08-86	РД 24.200.11-90
ОСТ 26.260.454-93	РД 26-11-15-87	РД 24.942.02-90
ОСТ 26-11-09-85	РТМ 26-17-034-84	✓ РДМ 929-01-93
ОСТ 26-11-10-93	РД 26-17-048-85	✓ РДМ 929-02-93
ОСТ 26-11-11-86	РД 26-17-049-85	✓ РДМ 929-03-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> ОСТ 26-11-14-88	РД 26-17-051-85	✓ РДМ 929-04-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> ОСТ 26-17-01-83	РД 26-17-77-87	✓ РДМ 929-05-93
ОСТ 26-17-027-88	РД 26-17-78-87	✓ РДМ 929-06-93
ОСТ 26-17-02-83	РД 26-17-086-88	✓ РДМ 929-07-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РД 26-3-86	ММ 1400-86	✓ РДМ 929-08-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РД 26-4-87	ТУ 26-17-034-87	✓ РДМ 929-09-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РД 26-8-87	ТУ 26-17-035-87	✓ РДМ 929-10-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РТМ 26-9-87	ТУ 26-17-037-87	✓ РДМ 929-11-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РДМ 26-15-80	ТУ 26-17-047-88	✓ РДМ 929-12-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РТМ 26-44-82	ТУ 26-246-83	✓ РДМ 929-13-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РТМ 26-123-73	ТУ 26-37-80	✓ РДМ 929-14-93
<i>Сняты с учета ис. 1996</i> РТМ 26-160-73	ГОСТ 26421-85	✓ РДМ 929-15-93
✓ РТМ 26-168-81	ОСТ 26-02-1015-85	✓ РДМ 929-16-93
РТМ 26-225-75	РД РТМ 26-339-79	✓ РДМ 929-17-93
РТМ 26-298-78	РТМ 26-02-63-87	✓ РДМ 929-18-93
РТМ 26-303-78	ТУ 14-1-914-74	✓ РДМ 929-19-93
РТМ 26-17-012-83	ТУ 14-1-2404-78	✓ РДМ 929-20-93
✓ РТМ 26-362-80	ТУ 14-1-2405-78	✓ РДМ 929-21-93
✓ РТМ 26-363-80	ТУ 14-1-3333-82	✓ РДМ 929-22-93
✓ РТМ 26-364-80	ТУ 14-1-4150-86	✓ РДМ 929-23-93
✓ РТМ 26-365-80	ТУ 14-1-4175-86	
<del>РТМ 26-365-80</del>	ТУ 14-1-4181-86	
✓ РТМ 26-366-80	ТУ 14-1-4212-87	

✓ - снятию ограничения срока действия подлежит  
Указание по редакции книг и листов листов № 21/87-373 от 13.06.96