



ДЕРЖАВНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ТА ЧАВУН

Методи визначення бору

ДСТУ 4038–2001

БЗ № 5–2001/144

Київ
ДЕРЖСТАНДАРТ УКРАЇНИ
2001

ПЕРЕДМОВА

- 1 РОЗРОБЛЕНО І ВНЕСЕНО Українським державним науково-дослідним інститутом металів (ТК 3)
- 2 ЗАТВЕРДЖЕНО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ наказом Держстандарту України від 27 червня 2001 р. № 317
- 3 Додаток А цього стандарту повністю відповідає міжнародному стандарту ISO 10153:1997 Steel — Determination of boron content — Curcumin spectrophotometric method (Сталь — Визначення вмісту бору — Спектрофотометричний метод із застосуванням куркуміну)
Ступінь відповідності нееквівалентний (неq)
- 4 ВВЕДЕНО ВПЕРШЕ
- 5 РОЗРОБНИКИ: **Д. Нестеров**, д-р техн. наук; **С. Спіріна** (керівник розробки), канд. хім. наук; **Н. Гриценко** (керівник розробки), канд. хім. наук; **В. Даниленко**; **Л. Березова**; **В. Спірін**

ЗМІСТ

	с.
1 Сфера застосування	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги	2
4 Екстракційно-фотометричний метод визначення бору з метиленовим блакитним	2
5 Екстракційно-фотометричний метод визначення бору з 4,4-діоксидибензоїлметаном (β -дикетонами)	5
6 Фотометричний метод визначення бору (для чавунів з масовою часткою ванадію до 1 %) ...	7
7 Точність	9
8 Техніка безпеки	9
Додаток А Сталь. Визначення вмісту бору. Спектрофотометричний метод із застосуванням куркуміну	10
Додаток Б Бібліографія	22

ДЕРЖАВНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ТА ЧАВУН

Методи визначення бору

СТАЛЬ И ЧУГУН

Методы определения бора

STEEL AND IRON

Methods for the determination of boron

Чинний від 2002–01–01

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює екстракційно-фотометричний (за масової частки бору від 0,0005 % до 0,1 %) та фотометричний (за масової частки бору від 0,002 % до 0,03 %) методи визначення бору у чавуні та вуглецевій і низьколегованій сталі, а також спектрофотометричний метод визначення бору у сталі із застосуванням куркуміну (за масової частки бору від 0,0005 % до 0,012 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі стандарти:

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывобезопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.019–79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 83–79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1942–86 1,2-Дихлорэтан технический. Технические условия

ГОСТ 3118–77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760–79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4148–78 Железо (II) сернокислое 7-водное. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208–72 Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4328–77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4332–76 Калий углекислый — натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5962–67 Спирт этиловый ректификованный. Технические условия

ГОСТ 6006–78 Бутанол-1. Технические условия

ГОСТ 6016–77 Спирт изобутиловый. Технические условия

ГОСТ 6552–80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6563–75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9656–75 Кислота борная. Технические условия
ГОСТ 10484–78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
ГОСТ 10652–73 Соль динатриевая этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б)
ГОСТ 10929–76Е Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия
ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18270–72 Кислота уксусная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18704–78 Кислота борная. Технические условия
ГОСТ 20490–75 Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 24147–80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 28473–90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа.

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу — згідно з ГОСТ 28473.

3.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки бору наведено в розділі 7.

4 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ З МЕТИЛЕНОВИМ БЛАКИТНИМ

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на перетворенні борної кислоти у тетрафторборну кислоту та екстракції 1,2-дихлоретаном забарвленої у блакитний колір комплексної сполуки тетрафторборат-іонів з реагентом метиленовим блакитним і подальшим вимірюванням світлопоглинання екстракту за довжини хвилі 657 нм.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204 і розчин з молярною концентрацією еквівалента 5 моль/дм³.

Кислота ортофосфорна згідно з ГОСТ 6552.

Суміш сірчаної та ортофосфорної кислот: до 180 см³ ортофосфорної кислоти підливають 20 см³ сірчаної кислоти і обережно перемішують.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261.

Кислота азотна згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Кислота фтористоводнева згідно з ГОСТ 10484 з масовою концентрацією 50 г/дм³: до 20 см³ фтористоводневої кислоти підливають 150 см³ води і перемішують. Розчин зберігають у поліетиленовій посудині.

Аміак водний згідно з ГОСТ 3760, розведений 1:3.

Водню пероксид згідно з ГОСТ 10929.

Калію карбонат — натрію карбонат згідно з ГОСТ 4332.

Метиленовий блакитний, розчин: 0,374 г метиленового блакитного розчиняють у теплій воді, охолоджують і розводять водою до 1000 см³.

1,2-дихлоретан згідно з ГОСТ 1942, вищий сорт.

Залізо карбонільне радіотехнічне згідно з ГОСТ 13610 з масовою часткою бору не більше 0,0002 %.

Розчин карбонільного заліза в ортофосфорній кислоті: 25 г карбонільного заліза вміщують у кварцеву конічну колбу місткістю 500 см³, підливають 300 см³ ортофосфорної кислоти, розведеної 1:1, і розчиняють, помірно нагріваючи. Розчин охолоджують до кімнатної температури, підливають краплями пероксид водню до повного окислення заліза (близько 60 см³), нагрівають розчин до кипіння і кип'ячать до повного розкладення пероксиду водню. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 500 см³, доводять до позначки водою і перемішують.

Примітка. Для запобігання випаданню солей воду слід додавати невеликими порціями і ретельно перемішувати розчин після кожного додавання.

Калію перманганат згідно з ГОСТ 20490, розчин з молярною концентрацією еквівалента $0,001 \text{ моль/дм}^3$.

Заліза (II)-амонію сульфат (сіль Мора) згідно з ГОСТ 4208, розчин з масовою концентрацією 40 г/дм^3 : 4 г солі Мора розчиняють у 100 см^3 розчину сірчаної кислоти з масовою концентрацією $3,5 \text{ г/дм}^3$.

Натрію пероксид згідно з нормативним документом.

Заліза (II) сульфат згідно з ГОСТ 4148.

Кислота борна особливої чистоти згідно з ГОСТ 18704.

Стандартні розчини бору.

Розчин А: $0,5720 \text{ г}$ борної кислоти розчиняють у невеликій кількості води у мірній колбі місткістю 1000 см^3 , доводять до позначки водою і перемішують.

1 см^3 розчину А містить $0,0001 \text{ г}$ бору.

Розчин зберігають у поліетиленовій посудині.

Розчин Б: 10 см^3 розчину А переносять у мірну колбу місткістю 100 см^3 , доводять до позначки водою і перемішують.

1 см^3 розчину Б містить $0,00001 \text{ г}$ бору.

Розчин В: 50 см^3 розчину А переносять у мірну колбу місткістю 1000 см^3 , доводять до позначки водою і перемішують.

1 см^3 розчину В містить $0,000005 \text{ г}$ бору.

Кварцевий, поліетиленовий і тефлоновий посуд.

4.3 Проведення аналізу

4.3.1 Наважку сталі або чавуну масою $0,25 \text{ г}$ вміщують у кварцову колбу або стакан місткістю 100 см^3 , приливають 10 см^3 ортофосфорної кислоти і розчиняють пробу, інтенсивно нагріваючи (температура близько $300 \text{ }^\circ\text{C}$), накривши колбу або стакан кришкою із кварцу або фторопласту.

Після повного розчинення наважки розчин охолоджують, обережно приливають $10\text{--}15 \text{ см}^3$ пероксиду водню і помірно нагрівають вміст колби до розкладення надлишку пероксиду водню. Розчин охолоджують, приливають 10 см^3 сірчаної кислоти і нагрівають до виділення слабких парів сірчаної кислоти.

Якщо наважка аналізованої проби не розчиняється в ортофосфорній кислоті, то її розчиняють у суміші соляної та азотної кислот у співвідношенні 3:1, помірно нагріваючи, накривши колбу кришкою з кварцу або тефлону. До розчину приливають 10 см^3 суміші сірчаної та ортофосфорної кислот і нагрівають розчин до появи парів сірчаної кислоти. Розчин охолоджують, обмивають кришку та стінки колби водою і знову випарюють до появи парів сірчаної кислоти.

Розчин, одержаний за першим або другим варіантом розчинення проби, охолоджують, додають $20\text{--}40 \text{ см}^3$ води і нагрівають до розчинення солей. Потім охолоджують і переносять у поліетиленову посудину (за масової частки бору від $0,0005 \%$ до $0,005 \%$) або в мірну колбу місткістю 100 см^3 (за масової частки бору від $0,005 \%$ до $0,1 \%$).

Примітка. Для запобігання випаданню солей воду додають невеликими порціями, ретельно перемішуючи розчин після кожного приливання.

4.3.2 Одержаний за 4.3.1 розчин з масовою часткою бору від $0,0005 \%$ до $0,005 \%$ розводять водою до 50 см^3 , приливають 10 см^3 5% -го розчину фтористоводневої кислоти, перемішують і залишають не менш як на 2 год. До розчину тетрафторборату додають 3–4 краплі розчину аміаку, розведеного 1:3, краплями — розчин перманганату калію до рожевого забарвлення, надлишок останнього відновлюють додаванням $1,0 \text{ см}^3$ розчину солі Мора, розчин розводять водою до 100 см^3 .

Замість розчинів аміаку, перманганату калію і розчину солі Мора до розчину тетрафторборату можна додати 10 см^3 розчину карбонільного заліза в ортофосфорній кислоті і 20 см^3 води.

До одержаного розчину (дуже точно, із бюретки) додають 10 см^3 розчину метиленового блакитного, 25 см^3 дихлоретану (точно, з піпетки), посудину накривають поліетиленовою кришкою і струшують протягом 1 хв. Потім вміст поліетиленової колби переносять у ділительну лійку місткістю $150\text{--}200 \text{ см}^3$, органічний шар (нижній) переводять в іншу лійку і промивають струшуванням з точно відміряними 10 см^3 води протягом 30 с. Органічний шар фільтрують через сухий фільтр у сухий поліетиленовий стакан. Відбирають піпеткою 5 см^3 фільтрату у мірну колбу місткістю 25 см^3 ,

розводять до позначки 1,2-дихлоретаном, перемішують і вимірюють оптичну густину розчину на спектрофотометрі за довжини хвилі 657 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум світлопропускання в інтервалі довжин хвиль 620–680 нм.

Як розчин порівняння використовують дихлоретан. Одночасно з виконанням аналізу здійснюють контрольний дослід на забруднення реактивів.

Від значення оптичної густини аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини розчину контрольного дослід. Масу бору знаходять за градувальним графіком або методом порівняння із стандартним зразком.

4.3.3 Одержаний за 4.3.1 розчин із вмістом в аналізованій пробі сталі або чавуну від 0,005 % до 0,1 % бору переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, розводять водою до позначки і перемішують.

У поліетиленову посудину вміщують аликвотну частину цього розчину і розчин сірчаної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 2,5 моль/дм³ згідно з таблицею 1.

Таблиця 1

Масова частка бору, %	Об'єм аликвотної частини, см ³	Об'єм 2,5 моль/дм ³ розчину сірчаної кислоти, см ³
Понад 0,005 до 0,025 включ.	20	12,0
» 0,025 » 0,05 »	10	13,5
» 0,05 » 0,10 »	5	14,0

Розчин у поліетиленовій посудині розводять водою до об'єму 50 см³ і далі діють, як зазначено у 4.3.2.

4.3.4 Побудова градувального графіка

4.3.4.1 Для побудови градувального графіка за масової частки бору від 0,0005 % до 0,005 % у сім кварцових стаканів місткістю 100 см³ вміщують по 0,25 г карбонільного заліза і в шість стаканів послідовно приливають 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 і 3,0 см³ стандартного розчину В, що відповідає 0,00000125; 0,0000025; 0,000005; 0,0000075; 0,000010; 0,000015 г бору. У всі стакани приливають 10 см³ ортофосфорної кислоти і, накривши кришками із кварцу або фторопласту, розчиняють, інтенсивно нагріваючи.

Далі аналіз здійснюють згідно з 4.3.2. Сьомий стакан використовують для контрольного дослід.

4.3.4.2 Для побудови градувального графіка за масової частки бору від 0,005 % до 0,1 % у вісім кварцових стаканів місткістю 100 см³ вміщують по 0,25 г карбонільного заліза і в сім стаканів послідовно у кожний приливають 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 і 25,0 см³ стандартного розчину Б, що відповідає 0,000010; 0,000020; 0,000050; 0,00010; 0,00015; 0,00020 і 0,00025 г бору. Після цього в усі стакани приливають 10 см³ ортофосфорної кислоти і розчиняють, інтенсивно нагріваючи, накривши стакани кришками з кварцу або фторопласту.

Далі аналіз здійснюють, як зазначено в 4.3.3. Восьмий стакан використовують для контрольного дослід.

Як розчин порівняння використовують 1,2-дихлоретан. За знайденими значеннями оптичної густини і відповідними до них значеннями маси бору будують градувальний графік. Допускається побудова градувального графіка у координатах: оптична густина — масова частка бору.

4.4 Опрацювання результатів

Масову частку бору (X_1), у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

де m_1 — маса бору, знайдена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, г.

5 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ З 4,4-ДІОКСИДИБЕНЗОІЛМЕТАНОМ (β-ДИКЕТОНАМИ)

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні забарвленої комплексної сполуки бору з 4,4-діоксидибензоїлметаном або 4,4-диметоксидибензоїлметаном у середовищі оцтової та сірчаної кислот у присутності органічної фази.

Концентрування та відокремлення бору від супутніх елементів здійснюється екстракцією хлороформним розчином β-діолу (2,2,4-ізопропіл-5-метил-1,3-гександіолу або 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолу).

Оптимальні умови екстракції: кислотність 0,1–0,5 моль/дм³, концентрація діолу 0,25 моль/дм³. Вимірювання світлопоглинання екстракту здійснюють за довжини хвилі 440 нм.

5.2 Апаратура, реактиви і розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Кислота борна згідно з ГОСТ 18704.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 14262 і розведена 1:1.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 14261.

Кислота азотна згідно з ГОСТ 11125.

Кислота оцтова згідно з ГОСТ 18270.

Кислота ортофосфорна згідно з ГОСТ 6552.

Хлороформ медичний.

Діоли (розчини з молярною концентрацією 0,25 моль/дм³):

розчин 2,2,4-триметил-1,3-пентандіолу (ТМПД) готують розчиненням 4,0 г діолу в 100 см³ хлороформу;

розчин 2,2,4-ізопропіл-5-метил-1,3-гександіолу (ІПМГД) готують розчиненням 4,0 г діолу в 100 см³ хлороформу і далі змішують з 19 об'ємами хлороформу.

Етанол ректифікований згідно з ГОСТ 5962.

Бутанол-1 згідно з ГОСТ 6006.

Спирт ізобутиловий згідно з ГОСТ 6016.

Натрію карбонат згідно з ГОСТ 83.

Калію перманганат згідно з ГОСТ 20490, розчин з масовою концентрацією 1 г/дм³.

β-кетони: розчин 4,4-діоксидибензоїлметану або 4,4-диметоксидибензоїлметану з масовою концентрацією 0,00375 г/см³ готують, розчиняючи 0,375 г β-кетону в 100 см³ оцтової кислоти під час слабкого нагрівання (за умов зберігання в темному місці розчин стійкий протягом місяця).

Перевірка оцтової кислоти на вміст альдегіду: до 20 см³ оцтової кислоти підливають 1 см³ перманганату калію, в разі відсутності альдегіду забарвлення перманганату калію не повинне зникати протягом 15 хв, також не повинне з'являтися коричневе забарвлення діоксиду марганцю.

Для приготування суміші кислот змішують рівні об'єми сірчаної та оцтової кислот.

Стандартні розчини бору:

Розчин А: 5,7154 г борної кислоти розчиняють у 300 см³ води. Розчин переносять кількісно у мірну колбу місткістю 1 дм³, доводять до позначки водою і перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г бору.

Розчин зберігають у поліетиленовій посудині.

Розчин Б: 10 см³ розчину А переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доводять до позначки водою і перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,0001 г бору.

Розчин В: 10 см³ розчину Б переносять у мірну колбу місткістю 100 см³ і розводять водою до позначки.

1 см³ розчину В містить 0,00001 г бору.

5.3 Проведення аналізу

5.3.1 Наважку сталі або чавуну, залежно від масової частки бору у відповідності до таблиці 2, вміщують у кварцовий стакан місткістю 100 см³, додають 2 см³ ортофосфорної кислоти, 30 см³ суміші води, соляної та азотної кислот у співвідношенні 1:1:1, стакан накривають годинниковим склом і розчиняють пробу, помірно нагріваючи.

Після розчинення наважки додають 10 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють до появи парів сірчаної кислоти.

Таблиця 2

Масова частка бору, %	Маса наважки, г	Розведення, см ³	Аліквотна частина під час екстракції, см ³
Від 0,0005 до 0,001 включ.	1,0	50	25
Понад 0,001 » 0,005 »	1,0	50	10
» 0,005 » 0,01 »	0,5	50	10
» 0,01 » 0,02 »	0,5	100	10
» 0,02 » 0,03 »	0,25	100	10

Розчин охолоджують, обмивають водою стінки стакана та годинникове скло, додають 5,0 см³ соляної кислоти і розчиняють солі, нагріваючи, знявши годинникове скло. Потім до розчину додають 30–50 см³ води і нагрівають до повного розчинення солей. Відфільтровують нерозчинений залишок через фільтр «синя стрічка», стінки стакана відтирають невеликим шматочком фільтра паличкою з гумовим наконечником. Стакан і фільтр промивають гарячою водою. Фільтрат зберігають. Фільтр із залишком вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують і прожарюють за температури 600–700 °С. Залишок сплавляють з 1 г карбонату натрію за температури 950–1000 °С протягом 15–20 хв. Плав розчиняють у гарячій воді з доданням 1–2 см³ соляної кислоти, слабо нагріваючи, приєднують до основного фільтрату і упарюють до 30–40 см³. Розчин охолоджують, переносять у мірну колбу (таблиця 2), доводять до позначки водою і перемішують. Розчин фільтрують через сухий фільтр у суху колбу, відкидаючи перші порції фільтрату.

5.3.2 Відокремлення бору від супутніх елементів

Аліквотну частину розчину згідно з таблицею 2 вміщують у ділильну лійку місткістю 50–100 см³, додають 10 см³ β-діолу (ІПГМД або ТМГД), струшують протягом 1–2 хв і після розділення шарів органічний шар зливають у суху мірну колбу місткістю 25 см³, фільтруючи його через вату. Екстракцію повторюють ще раз, збираючи органічний шар у ту саму колбу. Екстракт у колбі доливають розчином β-діолу до позначки і перемішують.

5.3.3 Фотометричне визначення бору з β-дикетонами

Аліквотну частину екстракту, що дорівнює 1 см³, вміщують у суху мірну колбу місткістю 25 см³, додають 1 см³ 4,4-діоксидибензоїлметану або 4,4-диметоксидибензоїлметану, перемішують, додають із бюретки дуже точно 0,5 см³ сірчаної кислоти, перемішують і залишають на 2,0–2,5 год. Потім доводять до позначки етанолом (можна застосовувати бутиловий або ізобутиловий спирт), перемішують і вимірюють оптичну густину забарвленого розчину на спектрофотометрі за довжини хвилі 440 нм або на фотоелектроколометрі з світлофільтром, що має максимум світлопоглинання в інтервалі довжин хвиль 410–450 нм. Як розчин порівняння застосовують етанол або інший спирт. Одночасно з виконанням аналізу здійснюють контрольний дослід на забруднення реактивів.

Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослід.

Масу бору знаходять за градувальним графіком або методом порівняння із стандартним зразком.

5.3.4 Побудова градувального графіка

У сім кварцових стаканів місткістю 100 см³ вміщують наважку карбонільного заліза, що дорівнює наважці аналізованої проби згідно з таблицею 2. У шість стаканів послідовно в кожний підливають 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 і 8,0 см³ стандартного розчину В, що відповідає 0,000005; 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006 і 0,00008 г бору. У всі стакани підливають по 2 см³ ортофосфорної кислоти, 20 см³ суміші води, соляної та азотної кислот у співвідношенні 1:1:1, накривають кожний годинниковим склом і далі здійснюють аналіз, як зазначено у 5.3.1–5.3.3. Сьомий стакан використовують для проведення контрольного дослід. За знайденими значеннями оптичної густини і відповідними до них значеннями маси бору будують градувальний графік.

5.4 Опрацювання результатів

Масову частку бору (X_2), у відсотках, підраховують за формулою:

$$X_2 = \frac{m_2}{m} \cdot 100, \quad (2)$$

де m_2 — маса бору, знайдена за градувальним графіком, г;

m — маса навжки проби, г.

6 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ БОРУ (для чавунів з масовою часткою ванадію до 1 %)

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні забарвленої комплексної сполуки бору з Н-резорцином і тіоніном у розчині з рН 5,0—5,2 після відокремлення бору гідроксидом натрію у сильнолужному середовищі з рН 12—13. Світлопоглинання розчину вимірюють за довжини хвилі 500—520 нм.

Вольфрам і молібден не заважають визначенню, вплив алюмінію усувають додаванням трилону Б.

6.2 Апаратура, реактиви і розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр, рН-метр.

Тиглі платинові згідно з ГОСТ 6563.

Кислота сірчана згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262 і розведена 1:1.

Кислота соляна згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розчини з молярною концентрацією 6 моль/дм³ і 1 моль/дм³.

Кислота азотна згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Кислота ортофосфорна згідно з ГОСТ 6552.

Кислота оцтова згідно з ГОСТ 18270, розчин з молярною концентрацією 0,5 моль/дм³.

Аміак водний за ГОСТ 24147.

Натрію гідроксид згідно з ГОСТ 4328, розчини з молярною концентрацією 5,0 моль/дм³ і 1,0 моль/дм³.

Етанол ректифікований згідно з ГОСТ 5962.

Сіль динатрієва етилендіамін-N-N-N'-N'-тетраоцтової кислоти 2-водна (трилон Б) згідно з ГОСТ 10652, розчин з молярною концентрацією 0,05 моль/дм³: 1,86 г трилону Б розчиняють у 100 см³ води.

Натрію карбонат згідно з ГОСТ 83.

Залізо карбонільне згідно з ГОСТ 13610.

Н-резорцин (динатрієва сіль, розчин з молярною концентрацією 0,001 моль/дм³): 0,0494 г Н-резорцину розчиняють у 100 см³ води.

Тіонін 2-водний (барвник для мікроскопії, спиртовий розчин з молярною концентрацією 0,001 моль/дм³): 0,029 г тіоніну розчиняють у 100 см³ етанолу.

Буферний розчин: змішують однакові об'єми розчину оцтової кислоти (0,5 моль/дм³) і розчину аміаку (0,5 моль/дм³), далі встановлюють рН 5,0—5,2 за допомогою рН-метра додаванням розчинів оцтової кислоти або аміаку.

Кислота борна згідно з ГОСТ 9656.

Стандартні розчини бору:

Розчин А: 5,7154 г борної кислоти розчиняють у 300 см³ води у мірній колбі місткістю 1 дм³, доливають до позначки водою і перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г бору.

Розчин Б: 10 см³ розчину А переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,00001 г бору.

Розчин Б готують безпосередньо перед використанням.

Вода бідистильована згідно з ГОСТ 6709, додатково очищена пропусканням через аніоніт АВ-17 і катіоніт КУ-2.

6.3 Проведення аналізу

6.3.1 Наважку сталі або чавуну масою, яка зазначена в таблиці 3, вміщують у кварцовий стакан місткістю 100 см³, приливають 20 см³ суміші води, соляної та азотної кислот у співвідношенні 1:1:1, 2 см³ ортофосфорної кислоти, стакан накривають пластмасовою кришкою і розчиняють наважку, помірно нагріваючи.

Таблиця 3

Масова частка бору, %	Маса наважки, г	Об'єм аліквотної частини, см ³
Від 0,002 до 0,005 включ.	0,5	25
Понад 0,005 » 0,01 »	0,5	20
» 0,01 » 0,02 »	0,25	20
» 0,02 » 0,03 »	0,25	10

Якщо проба не розчиняється у названій суміші, для розчинення використовують суміш соляної та азотної кислот у співвідношенні 3:1 або 8:1 з додаванням 2 см³ ортофосфорної кислоти.

Після розчинення приливають 8 см³ розведеної 1:1 сірчаної кислоти і випарюють до початку виділення слабких парів сірчаної кислоти.

Солі розчиняють у 5 см³ соляної кислоти, потім приливають 30–40 см³ води і кип'ятять до повного розчинення солей.

Нерозчинний осад відфільтровують через щільний фільтр у кварцовий стакан місткістю 200 см³, стакан і фільтр промивають декілька разів гарячою водою. Фільтр кладуть у платиновий тигель, спалюють і прожарюють за температури 600 °С. Залишок у тиглі сплавляють з 1 г карбонату натрію за температури 950–1000 °С протягом 15–20 хв. Плав розчиняють у гарячій воді з додаванням 1–2 см³ соляної кислоти і приєднують до основного фільтрату.

З'єднаний розчин випарюють до 40–60 см³.

До розчину приливають порціями 60 см³ розчину гідроксиду натрію з молярною концентрацією 5 моль/дм³.

Для коагуляції осаду стакан ставлять на водяну баню на 30 хв. Розчин з осадом охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 200 см³, доливають водою до позначки, перемішують і фільтрують у суху кварцову колбу через фільтр середньої щільності.

Від фільтрату відбирають піпеткою аліквотну частину розчину для визначення бору і переносять у стакан місткістю 50 см³, додають 0,5 см³ розчину трилону Б (якщо маса алюмінію в аліквотній частині розчину перевищує 0,25 мг, об'єм трилону Б збільшують до 2,5 см³), води до 20 см³ і за допомогою рН-метра встановлюють рН 5,0 розчином соляної кислоти спочатку з молярною концентрацією 6 моль/дм³, а потім 1 моль/дм³ або розчином гідроксиду натрію з молярною концентрацією 1 моль/дм³.

Далі додають точно 5,0 см³ розчину Н-резорцину і 1 см³ розчину тіоніну, перемішуючи, вміст склянки переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, ополіскують стакан буферним розчином, доливають до позначки буферним розчином, перемішують і через 18–24 год вимірюють оптичну густину розчину за довжини хвилі 500–520 нм відносно розчину контрольного дослідження, проведеного через всі стадії аналізу.

За масової частки бору понад 0,0005 % здійснюють вимірювання через 2 год.

Масу бору знаходять за градувальним графіком.

6.3.2 Побудова градувального графіка

Для побудови градувального графіка у сім кварцових стаканів місткістю 100 см³ вміщують наважки карбонільного заліза відповідно до маси наважки аналізованої проби. У шість стаканів приливають послідовно 1,0; 4,0; 7,0; 10,0; 12,0 і 15,0 см³ стандартного розчину Б, що відповідає 0,00001; 0,00004; 0,00007; 0,00010; 0,00012 і 0,00015 г бору. Сьомий стакан використовують для проведення контрольного дослідження.

У всі стакани приливають 20 см³ суміші води, соляної і азотної кислот у співвідношенні 1:1:1, 2 см³ ортофосфорної кислоти, стакани накривають пластмасовими кришками і розчиняють наважки, помірно нагріваючи.

Далі діють, як зазначено в 6.3.1.

За знайденими величинами оптичної густини розчинів і відповідними до них значеннями маси бору в аліквотній частині розчину будують градувальний графік.

6.4 Опрацювання результатів

Масову частку бору (X_3), у відсотках, підраховують за формулою:

$$X_3 = \frac{m_3}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

де m_3 — маса бору, знайдена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, яка відповідає аліквотній частині, г.

7 ТОЧНІСТЬ

7.1 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки бору наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

У відсотках

Масова частка бору	Δ	Допустима розбіжність			δ
		d_1	d_2	d_3	
Від 0,0005 до 0,001 включ.	0,0004	0,0005	0,0004	0,0005	0,0003
Понад 0,001 » 0,002 »	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
» 0,002 » 0,005 »	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001
» 0,005 » 0,01 »	0,002	0,003	0,002	0,003	0,001
» 0,01 » 0,02 »	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
» 0,05 » 0,10 »	0,008	0,011	0,009	0,011	0,005

Примітка. Δ — допустима похибка аналізу; d_2 (d_3) — допустимі розбіжності двох (трьох) паралельних вимірювань в однакових умовах; d_1 — допустима розбіжність двох середніх результатів вимірювань, виконаних за різних умов; δ — допустима розбіжність між атестованим значенням і його відтворенням у стандартному зразку.

7.2 Для наближення до міжнародних вимог норм точності та нормативів контролю точності визначення масової частки бору у сталі та чавуні рекомендується проводити вимірювання методом, який наведено у додатку А.

8 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

Під час проведення аналізів необхідно дотримуватись вимог техніки безпеки, викладених в інструкціях, чинних у хімічних лабораторіях і розроблених на основі ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010, ГОСТ 12.1.019, Типового положення [1].

ДОДАТОК А
(рекомендований)**СТАЛЬ. ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ БОРУ.
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНИЙ
МЕТОД ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ КУРКУМІНУ****А.1 Сфера застосування**

Цей стандарт установлює спектрофотометричний метод із застосуванням куркуміну для визначення бору в сталі.

Цей метод застосовують для визначення бору від 0,0001 % до 0,0005 % (мас.) у нелегованих сталях та від 0,0005 % до 0,012 % (мас.) в інших сталях.

А.2 Нормативні посилання

У цьому тексті є посилання на такі стандарти:

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ГОСТ 29251–91 (ИСО 385–1–84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ISO 1042:1998 Laboratory glassware — One-mark volumetric flasks (Посуд лабораторний скляний. Колби мірні з однією міткою)*

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для лабораторного аналізу. Технічні умови та методи випробування)*

ISO 5725–1:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 1: General principles and definitions (Точність (достовірність) методів та результатів випробувань. Частина 1. Загальні принципи та визначення)*

ISO 5725–2:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method (Точність (достовірність) методів та результатів випробувань. Частина 2. Основний метод визначення збіжності та відтворюваності результатів вимірювання стандартним методом)*

ISO 5725–3:1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 3: Intermediate measures of the precision of a standard measurement method (Точність (достовірність) методів та результатів випробувань. Частина 3. Визначення точності результатів вимірювань стандартним методом, які були виконані у різний час)*

ISO 14284:1996 Steel and iron — Sampling and preparation of samples for the determination of chemical composition (Сталь та чавун. Відбір та підготовка проб і зразків для визначення хімічного складу)*.

А.3 Суть методу

Розчинення досліджуваної проби в соляній та азотній кислотах. Розкладання сполук бору (нітридів тощо) ортофосфорною та сірчаною кислотами за температури 290 °С. Утворення забарвленої комплексної сполуки ортоборної кислоти та куркуміну в присутності ацетатного буферного розчину.

Спектрофотометричне вимірювання за довжини хвилі близько 543 нм.

А.4 Реактиви

Під час аналізу, якщо немає особливих вказівок, використовують реактиви лише певного аналітичного ступеня чистоти з дуже низьким вмістом бору та воду лише 2-го класу згідно з стандартом ISO 3696.

А.4.1 Чисте залізо, що не містить бору або містить відому дуже малу кількість бору.

А.4.2 Натрію гіпофосфіт моногідрат ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

А.4.3 Соляна кислота, ρ близько 1,19 г/мл.

* Копію документа можна отримати в Національному фонді нормативних документів.

A.4.4 Азотна кислота, ρ близько 1,40 г/мл.

A.4.5 Сірчана кислота, ρ близько 1,84 г/мл.

A.4.6 Ортофосфорна кислота, ρ близько 1,71 г/мл.

A.4.7 Оцтова кислота, що не містить альдегіду, ρ близько 1,05 г/мл. Для перевірки на альдегід вміщують 20 мл оцтової кислоти (ρ близько 1,05 г/мл) та 1 мл розчину перманганату калію (1 г/л) у стакан місткістю 50 мл. У разі відсутності альдегіду початкове фіолетове забарвлення розчину перманганату калію зберігається; у протилежному випадку розчин через 15 хв забарвлюється у коричневий колір.

A.4.8 Суміш оцтової та сірчаної кислот. Змішують однакові об'єми сірчаної (A.4.5) та оцтової (A.4.7) кислот, підливаючи сірчану та оцтову кислоти невеликими порціями, інтенсивно перемішуючи і охолоджуючи під струменем холодної води.

A.4.9 Ацетатний буферний розчин. Розчиняють 225 г ацетату амонію у 400 мл води. Додають 300 мл оцтової кислоти (A.4.7). Одержаний розчин фільтрують у поліпропіленову мірну колбу місткістю 1000 мл, розводять водою до позначки і перемішують.

A.4.10 Натрію фторид, розчин 40 г/л. Розчин зберігають у поліпропіленовому посуді.

A.4.11 Бор, стандартний розчин

A.4.11.1 Початковий розчин, що відповідає 0,10 г бору на 1 літр. Зважують 0,2860 г ортоборної кислоти (H_3BO_3) з точністю до 0,0001 г. Наважку вміщують у стакан місткістю 250 мл і розчиняють у 200 мл води. Розчин переносять кількісно у мірну колбу місткістю 500 мл з однією позначкою. Розводять водою до позначки і перемішують.

Розчин зберігають у поліпропіленовому посуді.

1 мл цього початкового розчину містить 0,10 мг бору.

A.4.11.2 Стандартний розчин, що відповідає 0,002 г бору на 1 літр. Переносять 20,0 мл початкового розчину (A.4.11.1) у мірну колбу з однією позначкою місткістю 1000 мл. Розводять водою до позначки і перемішують.

Розчин зберігають у поліпропіленовому посуді.

Готують цей стандартний розчин безпосередньо перед застосуванням.

1 мл цього стандартного розчину містить 2 мкг бору.

A.4.12 Куркуміну ацетат, розчин 1,25 г/л. Зважують 0,125 г куркуміну $[CH_3O(OH)C_6H_3CH:CHCO]_2CH_2$ і вміщують у поліпропіленову або кварцову посудину. Додають 60 мл оцтової кислоти (A.4.7) і перемішують. Нагрівають на водяній бані за температури 40 °С і перемішують за допомогою магнітної мішалки. Після повного розчинення солі розчин охолоджують і переносять у поліпропіленову мірну колбу місткістю 100 мл. Розводять оцтовою кислотою до позначки і перемішують.

A.5 Апаратура

Для зберігання розчинів бору не можна користуватися скляним посудом, а лише поліпропіленовим або кварцовим, який попередньо промивають оцтовою кислотою (A.4.7), потім водою і добре висушують.

Усі мірні скляні колби повинні бути класу А згідно з ГОСТ 29169, ГОСТ 29251 або ISO 1042.

Використовують звичайне лабораторне обладнання і лабораторний посуд.

A.5.1 Кварцові хімічні стакани з кварцовими кришками місткістю 100 мл, розміри: діаметр 51 мм, висота 70 мм.

A.5.2 Поліпропіленові або політетрафторетиленові мірні колби місткістю 50 мл і 100 мл.

A.5.3 Блок з алюмінієвого сплаву з отворами для розміщення кварцових стаканів місткістю 100 мл для нагрівання їх на гарячій плиті.

Схематичне зображення таких блоків наведено в додатку А.А.

Примітка 1. Розміри отворів повинні відповідати розмірам наявних кварцових стаканів.

A.5.4 Спектрофотометр для вимірювання оптичної густини розчину за довжини хвилі 543 нм у кюветі з товщиною оптичного шару 2 см.

А.6 Підготування проби

Відбір проб здійснюють згідно з ISO 14284 або відповідними національними стандартами на сталь. Товщина окремої частинки стружки, яку використовують для аналізу, повинна бути менша ніж 1 мм.

А.7 Методика проведення аналізу

А.7.1 Досліджувана проба

Залежно від передбачуваного вмісту бору зважують з точністю до 0,0002 г такі наважки досліджуваної проби:

- а) в разі вмісту бору від 0,0001 % (мас.) до 0,006 % (мас.) — близько 1,0 г;
- б) в разі вмісту бору від 0,006 % (мас.) до 0,012 % (мас.) — близько 0,50 г.

Для марок сталі з сумарним вмістом нікелю та кобальту понад 30 % (мас.) наважка досліджуваної проби приблизно 0,50 г.

А.7.2 Контрольні випробування

Паралельно з аналізом досліджуваної проби здійснюють контрольний дослід, використовуючи замість наважки досліджуваної проби таку саму наважку чистого заліза (А.4.1). Аналіз здійснюють за тих самих умов, застосовуючи ту саму методику, ті самі кількості всіх необхідних реактивів і ті самі розведення розчинів.

Потім вимірюють оптичну густину розчину контрольного досліді і оптичну густину розчину порівняння.

А.7.3 Визначення вмісту бору

А.7.3.1 Приготування досліджуваного розчину

Наважку досліджуваної проби (А.7.1) вміщують у кварцовий стакан (А.5.1) місткістю 100 мл. Додають 10 мл соляної кислоти (А.4.3) і 5 мл азотної кислоти (А.4.4), накривають стакан кварцовою кришкою (А.5.1) і залишають за температури навколишнього середовища (примітка 2) до повного розчинення наважки. Потім обережно додають 10 мл ортофосфорної кислоти (А.4.6) та 5 мл сірчаної кислоти (А.4.5) і нагрівають до утворення білих парів сірчаної кислоти. Розчин періодично перемішують, щоб змити всі частинки, що пристали до стінок стакана. Цей стакан вміщують в отвір блока (А.5.4), який установлюють на нагрівач, і нагрівають розчин до температури 290 °С (примітка 3). Нагрівання продовжують 30 хв, уважно стежачи за тим, щоб після появи білих парів сірчаної кислоти стакан був накритий кварцовою кришкою.

Стакан знімають з нагрівача та охолоджують. Додають 30 мл води в цей сиропоподібний розчин, нагрівають і перемішують.

Запобіжні заходи. Необхідно бути обережним під час додавання 30 мл води у нагрітий розчин. У протилежному випадку можливі втрати розчину внаслідок викиду.

Потім обережно додають 5 мл соляної кислоти (А.4.3) і нагрівають до кипіння. Додають 3 г гіпофосфіту натрію (А.4.2) і обережно кип'ятять розчин 15 хв.

Стакан знімають з нагрівача та охолоджують. Розчин кількісно переносять у поліпропіленову мірну колбу (А.5.2) місткістю 50 мл, розводять до позначки водою і перемішують.

Примітка 2. Дуже важливо розчиняти наважку за температури навколишнього середовища, щоб уникнути можливої втрати бору за підвищених температур.

Примітка 3. Температури (290 ± 5) °С досягають за допомогою градування нагрівача, занурюючи термометр із шкалою від 0 до 350 °С у стакан, що містить ті самі кількості всіх необхідних для розчинення реактивів.

А.7.3.2 Утворення забарвленого комплексу

А.7.3.2.1 Аліквотну частину досліджуваного розчину (А.7.3.1), що дорівнює 1,0 мл, вміщують у поліпропіленову мірну колбу (А.5.2) місткістю 100 мл, яку попередньо миють і висушують.

А.7.3.2.2 Потім додають у колбу певні кількості вказаних нижче реактивів, обережно перемішуючи розчин після кожного додавання, уникаючи контакту з пробкою:

— 6,0 мл суміші оцтової і сірчаної кислот (А.4.8), уникаючи контакту піпетки з шийкою і стінками колби, розчин перемішують;

— 6,0 мл куркумінового розчину оцтової кислоти (А.4.12). Колбу закривають пробкою і розчин перемішують. Суміш залишають на 2 год 30 хв для повного забарвлення;

— 1,0 мл ортофосфорної кислоти (А.4.6) додають для стійкості забарвлення комплексу. Колбу струшують і залишають на 30 хв.

— додають 30,0 мл буферного розчину оцтової кислоти (А.4.9). Розчин стає оранжевим. Колбу закривають пробкою, струшують і залишають точно на 15 хв.

А.7.3.3 Приготування розчину порівняння

Аліквотну частину досліджуваного розчину (А.7.3.1), що дорівнює 1,0 мл, вміщують у поліпропіленову мірну колбу місткістю 100 мл (А.5.2), яку попередньо мийуть і висушують. Додають 0,2 мл розчину фториду натрію (А.4.10).

Цей невеликий об'єм розчину обережно перемішують. Залишають на 1 год.

Потім виконують операції, зазначені в А.7.3.2.2, «додають у колбу певні кількості указаних нижче реактивів, обережно перемішуючи розчин...» і до кінця.

А.7.3.4 Спектрофотометричні вимірювання

Установивши спектрофотометр на нуль поглинання щодо води, проводять спектрофотометричні вимірювання (примітка 4) забарвленого досліджуваного розчину (А.7.3.2) і відповідного розчину порівняння (А.7.3.3) за довжини хвилі 543 нм в кюветах з товщиною оптичного шару 2 см.

Вимірюють оптичну густину досліджуваного розчину і розчину порівняння.

Примітка 4. Для того щоб проводити спектрофотометричні вимірювання всіх розчинів, витримуючи їх точно по 15 хв після додавання оцтовокислого буферного розчину (А.7.3.2), рекомендується розділити їх на серії по шість вимірювань, тобто по 12 колб, оскільки у великих серіях вимірювань, якщо строго не витримується вказаний час, в розчинах з'являється каламутність, що вносить помилку в результати аналізу.

А.7.4 Побудова градуювального графіка

А.7.4.1 Приготування градуювальних розчинів

У шість кварцових стаканів місткістю 100 мл кожний вміщують по $(1 \pm 0,01)$ г заліза і додають певні об'єми стандартного розчину бору (А.4.11.2), як зазначено в таблиці А.1 за вмісту бору до 0,0005 % і в таблиці А.2 — за вмісту бору понад 0,0005 %.

Далі здійснюють аналіз, як зазначено в А.7.3.1, А.7.3.2 і А.7.3.3.

А.7.4.2 Спектрофотометричні вимірювання

Установивши спектрофотометр на нуль поглинання щодо води, здійснюють спектрофотометричні вимірювання всього ряду градуювальних розчинів з додаванням і без додавання розчину фториду натрію (А.4.10) за довжини хвилі 543 нм у кюветах з товщиною оптичного шару 2 см.

Таблиця А.1 — Градуювальні розчини за вмісту бору від 0,0001 % до 0,0005 % (мас.)

Об'єм стандартного розчину бору (А.4.11.2), мл	Відповідна маса бору, мкг	Вміст бору в досліджуваній пробі, % (мас.)
0*	0	0
0,5	1,0	0,0001
1,0	2,0	0,0002
2,0	4,0	0,0004
2,5	5,0	0,0005

* Нульовий розчин

Таблиця А.2 — Градуювальні розчини за вмісту бору від 0,0005 % до 0,012 % (мас.)

Об'єм стандартного розчину бору (А.4.11.2), мл	Відповідна маса бору, мкг	Вміст бору в досліджуваній пробі, % (мас.)	
		Наважка проби 1,0 г	Наважка проби 0,5 г
0*	0	0	0
2,5	5	0,0005	0,0010
5,0	10	0,0010	0,0020
10,0	20	0,0020	0,0040
20,0	40	0,0040	0,0080
30,0	60	0,0060	0,0120

* Нульовий розчин

A.7.4.3 Побудова градуовального графіка

Знаходять різницю значень оптичних густин розчинів із фторидом натрію і без нього, від одержаного значення віднімають значення оптичної густини нульового розчину.

Будують градуовальний графік залежності результуючої оптичної густини від концентрації бору, в мікрограмах.

Графік повинен являти собою пряму лінію, яка проходить через початок координат.

A.8 Опрацювання результатів аналізу

A.8.1 Обчислення результуючої оптичної густини

Знаходять різницю значень оптичної густини для кожного досліджуваного розчину і віднімають значення, одержане для контрольного дослідження за тих самих умов. Результуючу оптичну густину визначуваного вмісту бору розраховують за формулою:

$$A_B = (A - A_c) - (A_b - A_{bc}) \tag{A.1}$$

де A_B — результуюча оптична густина визначуваного вмісту бору;

A — оптична густина досліджуваного розчину;

A_b — оптична густина розчину контрольного дослідження;

A_c — оптична густина розчину порівняння;

A_{bc} — оптична густина розчину порівняння для контрольного дослідження.

A.8.2 Метод розрахунку вмісту бору

За допомогою графіка (A.7.4.3) за одержаними значеннями результуючої оптичної густини знаходять масу бору в досліджуваному розчині, в мікрограмах.

Вміст бору W_B , в масових відсотках, розраховують за формулою:

$$W_B = \frac{m_B}{10^6} \cdot \frac{100}{m} + W_{B,0} = \frac{m_B}{10^4 m} + W_{B,0}, \tag{A.2}$$

де $W_{B,0}$ — вміст бору в чистому залізі (A.4.1), виражений у масових відсотках (цією величиною можна знехтувати, якщо вона не впливає на точність);

m_B — маса бору в досліджуваному розчині, мкг;

m — маса досліджуваної проби, г (A.7.1).

A.8.3 Точність відтворення результатів

Заплановані перевірки цього методу здійснювались у 14-ти лабораторіях шести країн для восьми вмістів бору в сталях широкого діапазону, причому кожна лабораторія здійснювала по три визначення кожного вмісту бору (примітки 5 та 6).

Проби, використані для дослідження, наведено в таблицях A.B.1 та A.B.2.

Статистичне оброблення одержаних результатів здійснювалося відповідно до ISO 5725-1, ISO 5725-2, ISO 5725-3 за даними, одержаними для чотирьох вмістів бору в досліджених пробах (не-леговані сталі з низьким вмістом бору) і для шести вмістів бору (сталі з вищим вмістом бору).

Одержані дані показали логарифмічну залежність між вмістом бору, збіжністю (r) і відтворюваністю (R і R_W) результатів дослідження (примітка 7), як показано в таблицях A.3 і A.4. Графічно ці дані наведено в додатку A.C.

Таблиця A.3 — Дані точності відтворення результатів для вмісту бору від 0,0001 % до 0,0005 % (мас.)

Вміст бору, % (мас.)	Збіжність, r	Відтворюваність	
		R	R_W
0,0001	0,00004	0,00009	0,00005
0,0002	0,00006	0,00014	0,00008
0,0005	0,00010	0,00025	0,00014

Таблиця А.4 — Дані точності відтворення результатів для вмісту бору від 0,0005 % до 0,0120 % (мас.)

Вміст бору, % (мас.)	Збіжність, <i>r</i>	Відтворюваність	
		<i>R</i>	<i>R_w</i>
0,0005	0,00014	0,00028	0,00017
0,0010	0,00020	0,00039	0,00025
0,0020	0,00028	0,00055	0,00037
0,0050	0,00043	0,00089	0,00062
0,0100	0,00050	0,00125	0,00092
0,0120	0,00065	0,00137	0,00100

Примітка 5. Два з кожних трьох визначень збіжності здійснювалися за умов збіжності згідно з ISO 5725-1, тобто одним аналітиком, на одному і тому самому приладі, за однакових умов проведення експерименту, з одним і тим самим градуюванням за мінімальний період часу.

Примітка 6. Третє визначення здійснювалося іншого дня тим самим аналітиком (примітка 5), на тому самому приладі, але з новим градуюванням.

Примітка 7. За результатами, одержаними першого дня, розраховували збіжність (*r*) та відтворюваність (*R*) за методом, наведеним в ISO 5725-2. За першим результатом, одержаним першого дня, і за результатом, одержаним другого дня, було обчислено відтворюваність *R_w* у межах лабораторії методом, наведеним в ISO 5725-3.

Цей самий метод було перевірено 14-ма лабораторіями семи країн, що входять до ECISS (ТС 20), на пробах для восьми вмістів бору. Дані цих досліджень точності відтворення результатів наведено в таблиці А.Д.1 для інформації.

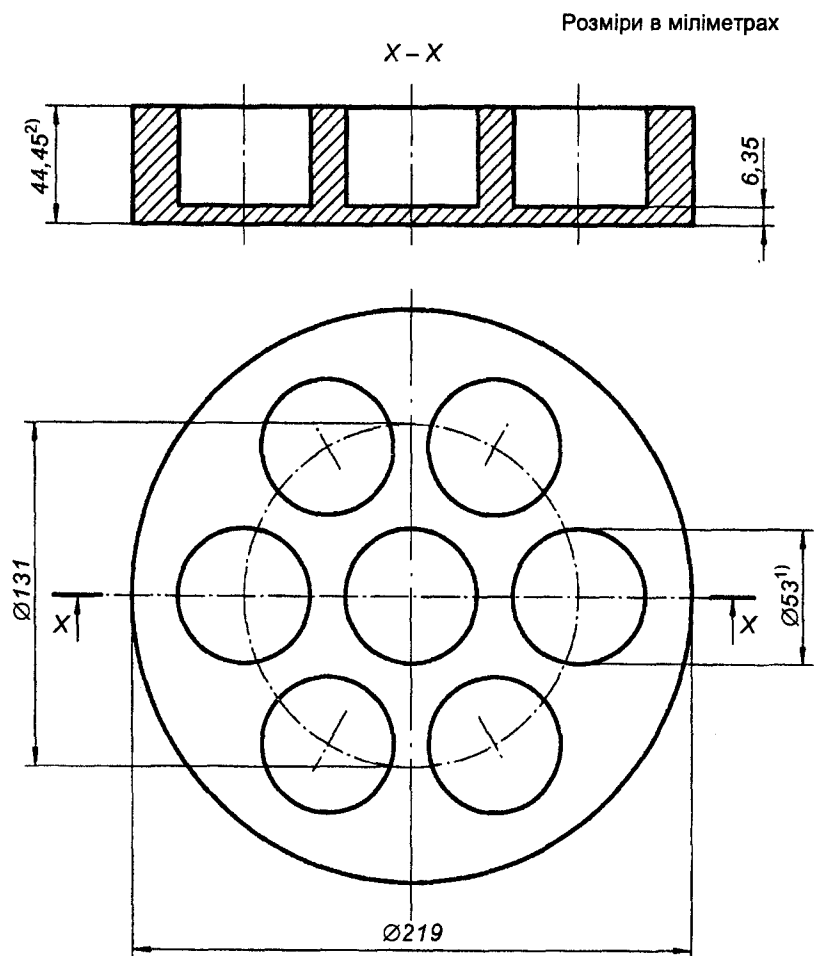
А.9 Протокол результатів аналізу

Протокол дослідження повинен містити таку інформацію:

- всю інформацію, що необхідна для ідентифікації проби, лабораторії, та дату здійснення аналізу;
- використаний метод з посиланням на цей стандарт;
- результати і форму їхнього наведення;
- будь-які незвичайні явища, які помічено під час визначення;
- будь-яку операцію, що не передбачена у цьому стандарті, або будь-які додаткові операції, що можуть вплинути на результат.

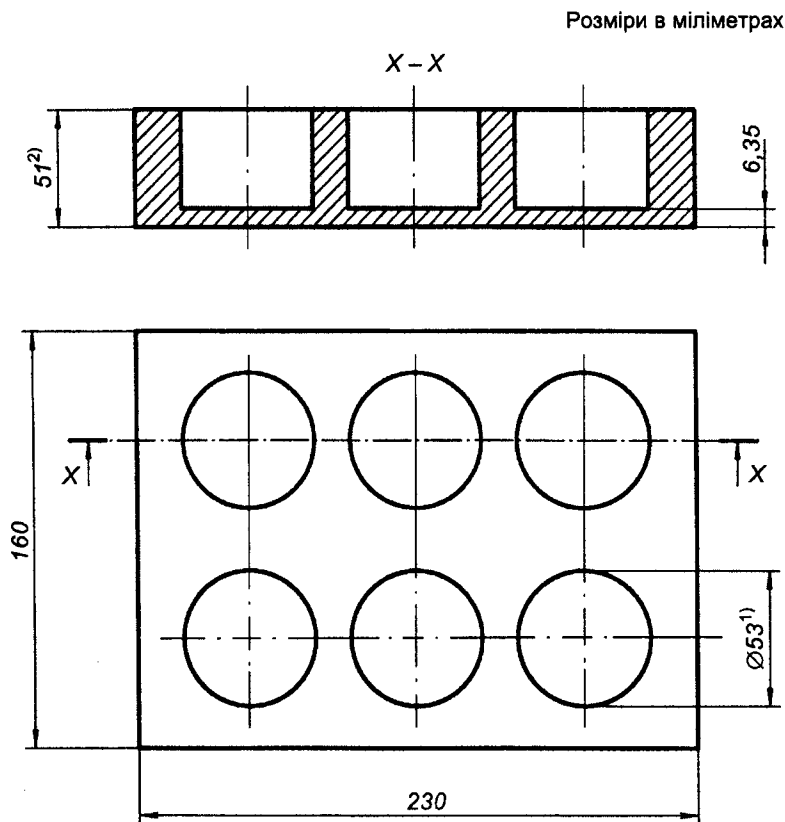
ДОДАТОК А.А
(інформаційний)

СХЕМАТИЧНЕ ЗОБРАЖЕННЯ БЛОКІВ З АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ



- ¹⁾ Діаметр отворів повинен відповідати діаметру використовуваних хімічних стаканів.
²⁾ У разі потреби глибина отвору може відповідати рівню розчину в стакані.

Рисунок А.А.1 — Схематичне зображення блока з алюмінієвого сплаву



¹) Діаметр отворів повинен відповідати діаметру використовуваних хімічних стаканів.

²) У разі потреби глибина отвору може відповідати рівню розчину в стакані.

Рисунок А.А.2 — Схематичне зображення блока з алюмінієвого сплаву

ДОДАТОК А.В
(інформаційний)

**ДОДАТКОВА ІНФОРМАЦІЯ ПРО МІЖНАРОДНІ
СПІЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Таблиця А.3 складена за результатами міжнародної аналітичної перевірки, яку здійснено у 1993 р. на п'яти зразках нелегованої сталі в 14 лабораторіях шести країн. Результати досліджень було опубліковано в документі ISO/TC 17/SC 1 №1031, березень 1994 р.

Дані точності відтворення результатів представлено в додатку А.С графічно (рисунок А.С.1).

Проби, використані в дослідженнях, наведено в таблиці А.В.1.

Таблиця А.В.1

Проба	Вміст бору, % (мас.)			Дані точності відтворення результатів		
	Атестований	Знайдений		Збіжність r	Відтворюваність	
		$\bar{W}_{B,1}$	$\bar{W}_{B,2}$		R	R_w
IIS 003-3* (чисте залізо)	0,00003**	0,00006	0,00006	0,00005	0,00014	0,00010
NIST 365 (електролітичне залізо)	0,00012	0,00013	0,00013	0,00005	0,00010	0,00006
ECRMB 097-1 (чисте залізо)	0,0003	0,00025	0,00024	0,00007	0,00015	0,00009

Закінчення таблиці А.В.1

Проба	Вміст бору, % (мас.)			Дані точності відтворення результатів		
	Атестований	Знайдений		Збіжність <i>r</i>	Відтворюваність	
		$\bar{W}_{B,1}$	$\bar{W}_{B,2}$		<i>R</i>	<i>R_w</i>
CMSI 1135 (чисте залізо)	0,0006	0,00056	0,00056	0,00012	0,00031	0,00014
IIS 361-1 (нелегована сталь)	0,0009	0,00097	0,00096	0,00013	0,00034	0,00022

$\bar{W}_{B,1}$ — загальне середнє значення, визначене протягом дня.
 $\bar{W}_{B,2}$ — загальне середнє значення, визначене в різні дні.
 * Дані для проби IIS 003-3 було вилучено з розрахунків точності, тому що на проби з таким вмістом бору цей метод не поширюється.
 ** Неатестоване значення.

Таблиця А.4 складена за результатами міжнародної аналітичної перевірки, яку здійснено у 1986 р. на шести зразках сталі в 21 лабораторії восьми країн.

Результати досліджень було опубліковано в документі ISO/TC 17/SC 1 № 755, січень 1989 р. (виправленому).

Дані точності відтворення результатів представлено в додатку А.С графічно (рисунок А.С.2).
 Проби, використані в дослідженнях, наведено в таблиці А.В.2.

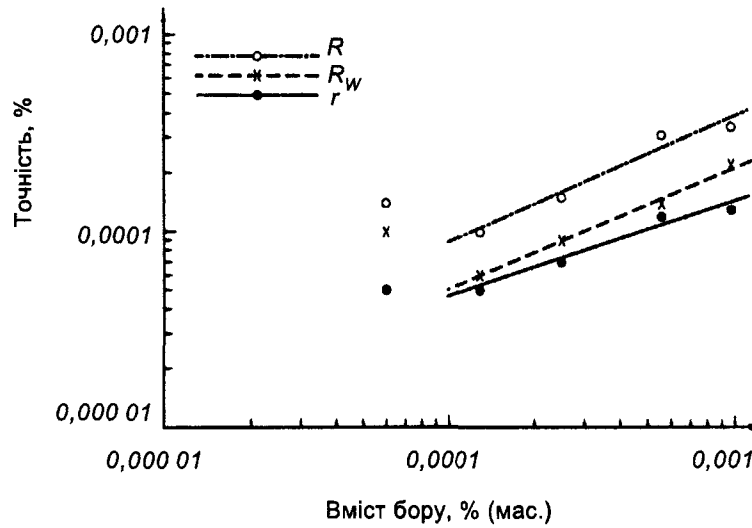
Таблиця А.В.2

Проба	Вміст бору, % (мас.)			Дані точності відтворення результатів		
	Атестований	Знайдений		Збіжність <i>r</i>	Відтворюваність	
		$\bar{W}_{B,1}$	$\bar{W}_{B,2}$		<i>R</i>	<i>R_w</i>
ECRM 283-1* (швидкорізальна сталь)	0,0003	0,00026	0,00027	0,00013	0,00023	0,00022
ECRM 097-1* (залізо високої чистоти)	0,0003	0,00023	0,00023	0,00022	0,00028	0,00022
BAN 187-1 (низьколегована сталь)	0,0004	0,00046	0,00048	0,00018	0,00029	0,00021
BСS 456/1 (низьковуглецева сталь)	0,0015	0,00136	0,00135	0,00020	0,00056	0,00025
ВAM 284-1 (нержавійна сталь)	0,0038	0,00362	0,00362	0,00028	0,00060	0,00042
ВAM 178-1 (низьколегована сталь)	0,0041	0,00432	0,00431	0,00040	0,00054	0,00055
IIS 175-5 (низьковуглецева сталь)	0,0090	0,00904	0,00909	0,00049	0,0014	0,00095
BСS 459/1 (вуглецева сталь)	0,0118	0,0114	0,0115	0,00093	0,0018	0,0011

$\bar{W}_{B,1}$ — загальне середнє значення, визначене протягом дня.
 $\bar{W}_{B,2}$ — загальне середнє значення, визначене в різні дні.
 * Дані для проб 283-1 та 097-1 було вилучено з розрахунків точності, тому що на проби з таким вмістом бору цей метод не поширюється.

ДОДАТОК А.С
(інформаційний)

**ГРАФІЧНЕ ПОДАННЯ ДАНИХ ТОЧНОСТІ
ВІДТВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ**



$$\lg r = 0,503 \lg \bar{W}_{B,1} - 2,346$$

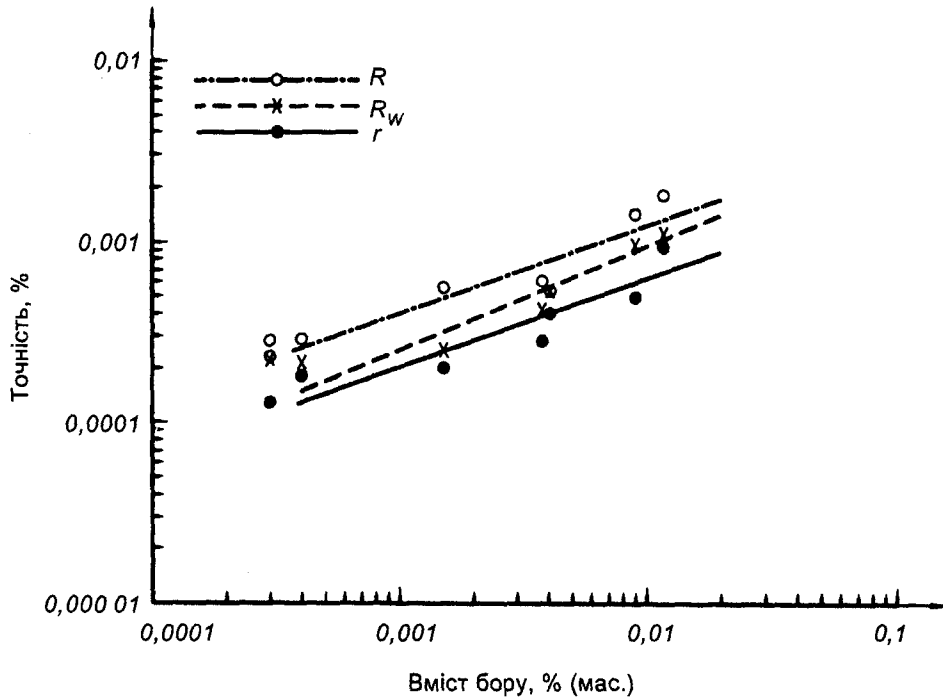
$$\lg R = 0,656 \lg \bar{W}_{B,1} - 1,446$$

$$\lg R_W = 0,625 \lg \bar{W}_{B,2} - 1,792$$

де $\bar{W}_{B,1}$ — середнє значення вмісту бору, одержане протягом дня, % (мас.);

$\bar{W}_{B,2}$ — середнє значення вмісту бору, одержане в різні дні, % (мас.).

Рисунок А.С.1 — Логарифмічна залежність між вмістом бору (\bar{W}_B), збіжністю (r) і відтворюваністю (R і R_W)



$$\lg r = 0,474 \lg \bar{W}_{B,1} - 2,275$$

$$\lg R = 0,501 \lg \bar{W}_{B,1} - 1,898$$

$$\lg R_W = 0,563 \lg \bar{W}_{B,2} - 1,909$$

де $\bar{W}_{B,1}$ — середнє значення вмісту бору, одержане протягом дня, % (мас.);

$\bar{W}_{B,2}$ — середнє значення вмісту бору, одержане в різні дні, % (мас.).

Рисунок А.С.2 — Логарифмічна залежність між вмістом бору (\bar{W}_B), збіжністю (r) і відтворюваністю (R і R_W)

ДОДАТОК А.Д
(інформаційний)

**ДОДАТКОВІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТОЧНОСТІ ВІДТВОРЕННЯ
РЕЗУЛЬТАТІВ ДЛЯ ДАНОГО МЕТОДУ, ЗДІЙСНЕНІ
КІЛЬКОМА ЄВРОПЕЙСЬКИМИ КРАЇНАМИ**

Результати досліджень точності відтворення результатів, здійснених кількома європейськими країнами, представлено в таблиці А.Д.1

Одержані дані, наведені в таблиці А.Д.2, показали логарифмічну залежність між вмістом бору, збіжністю (r) і відтворюваністю (R і R_w) результатів досліджень.

Таблиця А.Д.1

Тип досліджуваної проби	Вміст бору, % (мас.)	Збіжність (r)	Відтворюваність	
			R	R_w
Нелегована сталь*	0,00023	0,00010	0,00018	0,00017
Нелегована сталь	0,00108	0,00015	0,00028	0,00032
Нелегована сталь	0,00275	0,00029	0,00036	0,00034
Нелегована сталь	0,00315	0,00029	0,00036	0,00035
Нелегована сталь	0,00378	0,00029	0,00072	0,00025
Нелегована сталь	0,00869	0,00037	0,00132	0,00073
Легована сталь	0,00045	0,00013	0,00042	0,00018
Легована сталь	0,00432	0,00027	0,00048	0,00042

* Проба вилучена з розрахунку залежності між статистичними параметрами і вмістом бору (А.8.3).

Таблиця А.Д.2

Вміст бору, % (мас.)	Збіжність(r)	Відтворюваність	
		R	R_w
0,0005	0,00013	0,00028	0,00019
0,0010	0,00017	0,00036	0,00024
0,0020	0,00022	0,00045	0,00031
0,0050	0,00031	0,00063	0,00043
0,0100	0,00041	0,00080	0,00056
0,0120	0,00044	0,00085	0,00060
$\lg r$	$0,382 \lg \bar{W}_{B,1}$	2,623	
$\lg R$	$0,352 \lg \bar{W}_{B,1}$	2,392	
$\lg R_w$	$0,362 \lg \bar{W}_{B,2}$	2,520	

ДОДАТОК Б

(довідковий)

БІБЛІОГРАФІЯ

1 Типове положення про навчання, інструктаж і перевірку знань працівників з питань охорони праці. Розроблено та затверджено Держнаглядом охорони праці.

УДК 669.12/14

77.080.01

B09

Ключові слова: чавун; сталь; бор; екстракційно-фотометричний, спектрофотометричний, фотометричний методи аналізу; масова частка; стандартний розчин; комплексна сполука бору; екстракція; аліквотна частина; оптична густина; градувальний графік.
