ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ФЛЮСЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

ГОСТ 21639.12–87

Издание официальное

261-55
2.5

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 66.046.52.001.4 : 006.354 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЛЮСЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОШЛАКОВОГО ПЕРЕПЛАВА

Методы определения закиси марганца

Fluxes for electroslag remelting. Methods for determination of manganous oxide

ГОСТ 21639.12—87

ОКСТУ 0809

Срок действия с 01.01.88 до 01.01.93

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения закиси марганца в флюсах для электрошлакового переплава (при массовой доле закиси марганца от 0,1 до 2,0%).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 21639.0—76.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернофосфорнокислой среде до семивалентного йоднокислым калием с последующим измерением оптической плотности окрашенного раствора на спектрофотометре при длине волны 525 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн от 500 до 550 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1 и 5 : 1000.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 300 г/дм³.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 0,03 г/см³.

Калий йоднокислый, раствор 50 г/дм³: 50 г йоднокислого калия

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1987

добавляют к 1 дм³ горячей серной кислоты (5 : 1000) и кипятят до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. Перед применением раствор нагревают до растворения осадка и используют в горячем состоянии.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82.

Марганец (II) сернокислый 5-ти водный по ГОСТ 435—77.

Стандартные растворы закиси марганца

Раствор А: 2,2280 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 400—450 см³ воды, приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и восстанавливают семивалентный марганец перекисью водорода, приливая ее по каплям до обесцвечивания раствора. Раствор кипятят 8—10 мин, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают

или 4,388 г марганца сернокислого растворяют водой, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают;

или 0,7752 г марганца металлического помещают в стакан вместимостью 200 см³, прибавляют 25 см³ воды и 10 см³ серной кислоты (1 : 1). Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения металла и продолжают нагревать в течение 2—3 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация закиси марганца в растворе А равна 0,001 г/см³.

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

Массовая концентрация закиси марганца в растворе Б равна 0,0001 г/см³.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Аликвотную часть основного раствора 50 см³ при массовой доле закиси марганца до 0,5% или 20 см³ при массовой доле закиси марганца свыше 0,5%, приготовленную по методике ГОСТ 21639.2—76 или по п. 3.3.1, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1), нагревают до паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 50 см³ воды, 5 см³ ортофосфорной кислоты и нагревают до кипения, затем приливают 10 см³ раствора йоднокислого калия и кипятят в течение 5 мин. Охлажденный раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Через час измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре при длине волны 525 нм или фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн от 500 до 550 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм. В качестве раствора сравнения применяют аликвотную часть раствора, в котором марганцевая кислота разрушена одной-двумя каплями раствора азотистокислого натрия.

Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности раствора пробы находят массовую концентрацию закиси марганца по градуировочному графику.

2.3.2. Для построения градуировочного графика в восемь из девяти конических колб вместимостью по 100 см³ отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 5,0 см³ раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,00025; 0,0003; 0,00035; 0,0004; 0,0005 г закиси марганца. В каждую колбу приливают по 20 см³ воды, по 10 см³ серной кислоты (1 : 1), по 5 см³ ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения, приливают по 10 см³ раствора йодноватокислого калия и кипятят в течение 5 мин. Охлажденные растворы переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют как указано в п. 2.3.1. Раствором сравнения служит раствор девятой колбы, не содержащий стандартного раствора закиси марганца.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим массовым долям закиси марганца строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю закиси марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

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

m_1 — масса закиси марганца в растворе анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля закиси марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,25	0,03
Св. 0,25 » 0,50	0,04
» 0,50 » 1,00	0,06
» 1,00 » 2,00	0,08

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на сплавлении навески флюса со смесью для сплавления, растворении солей разбавленной соляной кислотой, распылении раствора в пламя воздух — ацетилен и измерении атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм в пересчете на закись марганца.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный любого типа.

Печь муфельная с температурой нагрева до 1000°С.

Баллон с растворенным и газообразным ацетиленом по ГОСТ 5457—75.

Компрессор с рессивером, обеспечивающим равномерную подачу воздуха с давлением на входе в спектрометр не менее 20 атм

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1, 5:95.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75.

Калий углекислый — натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Смесь для сплавления: две части калия углекислого — натрия углекислого смешивают с одной частью борной кислоты.

Лантан азотнокислый, раствор 50 г/дм^3.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Стандартный раствор Б, приготовленный по п. 2.2.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску флюса массой 0,5 г смешивают в платиновом тигле с 5 г смеси для сплавления, сверху пробу присыпают 0,5 г смеси. Тигель закрывают крышкой и сплавляют сначала в менее горячей зоне, затем выдерживают при 950—1000°С в течение 10 мин. Тигель охлаждают.

Плав переносят в стакан вместимостью 400 см^3. Тигель и крышку обмывают над стаканом 30 см^3 соляной кислоты (1:1), затем горячей водой. Стакан накрывают часовым стеклом, слегка нагревают до полного растворения сплава.

К раствору через носик стакана приливают 20 см³ серной кислоты (1:1), часовое стекло и стенки стакана обмывают горячей водой и выпаривают раствор до появления густых паров серной кислоты. Охлаждают, стенки стакана обмывают холодной водой и повторно выпаривают раствор до появления обильных паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, приливают 30 см³ соляной кислоты, 100—150 см³ воды и нагревают до растворения солей.

Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» с фильтробумажной массой, промывают 2—3 раза горячей соляной кислотой (5:95) и 3—4 раза горячей водой. Фильтр помещают в платиновый тигель, подсушивают, прокаливают, осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли разбавленной серной кислоты, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают содержимое тигля до удаления паров серной кислоты, прокаливают и доплавляют с 1—1,5 г пиросернокислого калия. Охлажденный тигель помещают в стакан, вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ горячей воды, 10 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения плава. Затем тигель удаляют из стакана, обмывают водой и присоединяют раствор к первому фильтрату. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают.

Для флюсов с массовой долей закиси марганца от 0,5 до 2,0% проводят дальнейшее разбавление. Аликвотную часть основного раствора выбирают по табл. 2, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают по 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца, %	Разбавление I	Аликвотная часть, см³	Разбавление II
0,1—0,5	500	—	—
0,5—1,0	500	25	100
1,0—2,0	500	10	100

Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Распыляют раствор контрольного опыта и раствор анализируемой пробы в пламя воздух — ацетилен и измеряют абсорбцию каждого раствора в порядке увеличения абсорбции до получения стабильных показателей для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки. Измеряют атомную абсорбцию марганца при длине волны 279,5 нм в пересчете на закись марганца.

После вычитания значения атомной абсорбции раствора контрольного опыта из значения атомной абсорбции раствора анализируемой пробы находят массовую концентрацию закиси марганца в растворе анализируемой пробы по градуировочному графику.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

Для построения градуировочного графика в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³ приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 г закиси марганца.

Для флюсов с массовой долей закиси марганца от 0,1 до 0,5% в каждую колбу приливают по 10 см³ лантана азотнокислого, при массовой доле от 0,5 до 2,0% в каждую колбу приливают по 5 см³ лантана азотнокислого, приливают по 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Шестая колба, не содержащая стандартный раствор, служит для проведения контрольного опыта.

Измерение абсорбции полученных растворов проводят как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю закиси марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса закиси марганца в растворе анализируемой пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. В. Стеценко, И. К. Майборода, П. М. Геращенко, В. В. Мирошниченко, О. В. Таранец

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.02.87 № 302

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на которые дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 21639.0—76	1.1
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2
ГОСТ 6552—80	2.2
ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2
ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 6008—82	2.2
ГОСТ 435—77	2.2
ГОСТ 3118—77	3.2
ГОСТ 10484—78	3.2
ГОСТ 9656—75	3.2
ГОСТ 4332—76	3.2
ГОСТ 7172—76	3.2

Редактор *И. В. Виноградская*
Технический редактор *М. И. Максимова*
Корректор *А. С. Черноусова*

gost.e-ecolog.ru

Сдано в наб. 26.03.87 Подп. в печ. 19.05.87 0,5 усл. п. л. 0,5 усл. кр.-отт 0,45 уч.-изд. л. Тир. 16 000 Цена 3 коп.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 507