ГОСУДАРСТВЕННЫЕ СТАНДАРТЫ
СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

ГОСТ 22772.8-90 — ГОСТ 22772.10-90
(ИСО 315—84, ИСО 4294—84, ИСО 4295—88, ИСО 5889—83, СТ СЭВ 4520-84 — СТ СЭВ 4522-84)

Издание официальное



95 коп. БЗ 7—90/481—483

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО УПРАВЛЕНИЮ КАЧЕСТВОМ ПРОДУКЦИИ И СТАНДАРТАМ

Москва

gost.e-ecolog.ru



Редактор *Н. Е. Шестакова*
Технический редактор *Л. Я. Митрофанова*
Корректор *Т. А. Васильева*

Сдано в наб. 27.08.90 Подп. в печ. 26.10.90 3,75 усл. п. л. 4,0 усл. кр.-отт. 4,67 уч.-изд. л. Тир. 4000 Цена 95 к.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 123557, Москва, ГСП
Новопресненский пер., 3.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256, Зак. 1464

УДК 622.341.2:543.05:006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения никеля

Manganese ores, concentrates and agglomerates. Methods for determination of nickel

ГОСТ 22772.8—90 (ИСО 315—84; СТ СЭВ 4520—84)

ОКСТУ 0730

Срок действия с 01.07.91 до 01.07.2001

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает фотометрический метод определения никеля при массовой доле от 0,01 до 1 % и атомно-абсорбционный метод при массовой доле от 0,005 до 1 %, а также методы определения никеля по международному стандарту ИСО 315—84 (см. приложение).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

1.2. Отбор проб — по ГОСТ 16598.0.

1.3. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превысит предела Δ, если:

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений (при доверительной вероятности $P=0,95$) не превышает значения d_2 (d_3);

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не отличается от аттестованного более чем на допустимое (при доверительной вероятности $P=0,85$) значение δ;

расхождение между двумя результатами одной пробы, полученными в разных условиях (разными исполнителями, в разное время), не превышает значения d_4 (при доверительной вероятности $P=0,95$).

Если результаты анализа не отвечают указанным требованиям, определение повторяют.

Если при повторном определении хотя бы одно из указанных расхождений превысит допускаемую величину, результаты анали-

Издание официальное Перепечатка воспрещена
© Издательство стандартов, 1990

за признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Метод основан на реакции взаимодействия ионов никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде (pH 10—11) в присутствии окислителя с образованием комплексного соединения, окрашенного в коричнево-красный цвет, и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 460—470 нм.

Влияние железа устраняют связыванием его в растворимый комплекс лимонной или винной кислотой. Марганец отделяют в виде двуокиси марганца.

2.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр или фотоэлектрокалориметр.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 700 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Аммоний-никель (II) сернокислый 6-водный по ГОСТ 4464.

Никель по ГОСТ 849.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Калий бромистый по ГОСТ 4160.

Калий бромноватокислый по ГОСТ 4457.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1, 1:4 и 1:20.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота лимонная безводная по ГОСТ 3652, раствор 200 г/дм^3.

Кислота винная по ГОСТ 5817, раствор 200 г/дм^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, плотностью 0,91 г/см^3, разбавленный 1:1.

Бромид броматный раствор: 39 г бромистого калия и 10 г бромноватокислого калия растворяют в воде, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор 30 г/дм^3; раствор готовят перед применением.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 50 г/дм^3, хранят в полиэтиленовой посуде.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828, спиртовой раствор 10 г/дм^3 или щелочной раствор 10 г/дм^3 (1 г диметилглиоксима растворяют в 100 см^3 раствора гидроокиси натрия 50 г/дм^3); щелочной раствор готовят перед применением.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 30 %.

Стандартные растворы никеля.

Раствор А; готовят одним из приведенных ниже способов:

способ 1 — 1,0000 г никеля помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Раствор кипятят до прекращения выделения окислов азота, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают;

1 см³ раствора А содержит 0,001 г никеля.

способ 2 — 6,7300 г аммония-никеля сернокислого растворяют в воде с добавлением 2 см³ серной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию полученного раствора устанавливают следующим образом: аликвоту раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 50—100 см³ воды, перемешивают, нагревают до 70 °С, приливают 15 см³ спиртового раствора диметилглиоксима и аммиак до появления слабого запаха. Раствор с осадком оставляют на 20—30 мин при 50—60 °С, затем отфильтровывают осадок на предварительно взвешенный стеклянный фильтр № 3, промывают теплой водой, высушивают до постоянной массы при температуре 105 °С и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Массовую концентрацию (*c*) стандартного раствора в граммах никеля на 1 см³ вычисляют по формуле

$$c = \frac{m \cdot 0,2032 \cdot 50}{1000},$$

где m — масса осадка диметилглиоксимата никеля, г;

0,2032 — коэффициент пересчета диметилглиоксимата никеля на никель.

Раствор Б. 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г никеля.

Раствор готовят перед применением.

2.3. **Проведение анализа**

2.3.1. Масса навески и аликвотная часть анализируемого раствора в зависимости от содержания никеля указаны в табл. 1.

Навеску согласно табл. 1 помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, растворяют в 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, при нагревании, добавляют по каплям раствор перекиси водорода до полного разложения навески, затем выпаривают раствор до появления паров серного ангидрида, охлаждают, разбавляют водой до 50 см³ и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтробумажной массы. Фильтр с остатком промывают 6—8 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Таблица 1

Массовая доля никеля, %	Масса навески, г	Разбавление, см³	Объем аликвотной части, см³
От 0,01 до 0,05 включ.	1	100	20
Св. 0,05 » 0,1 »	1	250	20
» 0,1 » 0,25 »	1	250	10
» 0,25 » 0,5 »	0,5	250	10
» 0,5 » 1 »	0,5	250	5

2.3.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 600—700 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток несколькими каплями воды, приливают 2—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха и прокаливают остаток при 500—600 °С до полного удаления паров серного ангидрида. Охлаждают тигель, добавляют 2—3 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С. Плав выщелачивают в 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:20. Извлекают тигель из стакана, обмывают его водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Примечание. Если известно, что проба не содержит нерастворимых соединений никеля, то указанную операцию опускают.

2.3.3. К раствору, полученному по п. 2.3.1 или 2.3.2, объемом 150 см³ прибавляют 1 г бромноватокислого калия, нагревают до кипения и кипятят 5 мин, затем фильтруют раствор через фильтр средней плотности и промывают фильтр с осадком 8—10 раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают. Раствор выпаривают до полного удаления паров серного ангидрида, охлаждают, добавляют 10 см³ соляной кислоты, 40 см³ воды, нагревают до растворения солей, переливают в мерную колбу вместимостью в соответствии с табл. 1, доводят водой до метки и перемешивают.

Из полученного раствора в мерные колбы вместимостью по 100 см³ отбирают по две аликвотных части в соответствии с табл. 1 и окрашивают раствор по одному из указанных ниже способов:

способ 1 — к одной аликвотной части приливают 20 см³ раствора лимонной кислоты, 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, 5 см³ раствора бромидбромата калия, 25 см³ аммиака, разбавленного 1:1, и 10 см³ спиртового раствора диметилглиоксима. Ко второй аликвоте добавляют те же реактивы, кроме раствора диметилглиоксима (фоновый раствор);

способ 2 — к одной аликвотной части приливают 10 см³ раствора винной кислоты, 40 см³ раствора гидроокиси натрия, 10 см³ раствора надсернокислого аммония и 10 см³ щелочного раствора диметилглиоксима. Ко второй аликвотной части вместо ра-

створа диметилглиоксима приливают 10 см³ раствора гидроокиси натрия (фоновый раствор).

После добавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают, через 10—15 мин доводят водой до метки и снова перемешивают. Измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре при максимуме светопропускания 460—470 нм в соответствующей кювете. В качестве раствора сравнения используют фоновый раствор.

2.3.4. Для внесения поправки на содержание никеля в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По величине оптической плотности анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят массу никеля по градуировочному графику.

2.3.5. Для построения градуировочного графика в шесть из семи колб вместимостью по 100 см$_3$ помещают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ стандартного раствора никеля Б, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,00010 г никеля.

Во все колбы добавляют по 20 см³ раствора лимонной кислоты (первый способ окрашивания) или по 10 см³ раствора винной кислоты (второй способ окрашивания) и далее поступают в соответствии с выбранным способом окрашивания, как указано в п. 2.3.3.

В качестве раствора сравнения используют воду. Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора никеля, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности раствора для градуировочного графика за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям никеля строят градуировочный график.

2.4. **Обработка результатов**

2.4.1. Массовую долю никеля (X_{Ni}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Ni} = \frac{m_1 \cdot K}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса никеля в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания никеля на содержание его в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где W_r — массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 22772.1, %.

2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения никеля указаны в табл. 2.

Таблица 2

%

Массовая доля никеля	Δ	d_1	d_2	d_R	δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0016
Св. 0,01 » 0,02 »	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
» 0,1 » 0,2 »	0,016	0,020	0,017	0,020	0,010
» 0,2 » 0,5 »	0,024	0,030	0,025	0,030	0,016
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Метод основан на измерении атомного поглощения никеля в пламени воздух—ацетилен при длине волны 232,0 или 341,5 нм. Пробу разлагают растворением в соляной кислоте с окислением азотной кислотой и последующим доплавлением нерастворимого остатка с углекислым натрием.

3.2. **Аппаратура, реактивы и растворы**

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для никеля.

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1000 °С.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Аммоний-никель (II) сернокислый 6-водный по ГОСТ 4464.

Никель по ГОСТ 849.

Марганец металлический по ГОСТ 6008.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и разбавленная 1:4 и 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Фоновый раствор А: 20 г марганца помещают в стакан вместимостью 500 см³ и растворяют при нагревании в 150 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Фоновый раствор Б: 20 г марганца помещают в стакан вместимостью 500 см³ и растворяют при нагревании в 150 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4. Добавляют 40 г углекислого натрия, предварительно растворенного в воде. Раствор охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Стандартные растворы никеля.

Раствор А; готовят одним из указанных ниже способов:

способ 1 — 1,0000 г никеля помещают в стакан вместимостью 250 см³, смачивают водой, прибавляют 20 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Раствор кипятят до прекращения выделения окислов азота, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г никеля;

способ 2 — 6,7300 г аммония-никеля сернокислого растворяют в воде с добавлением 2 см³ серной кислоты в мерной колбе вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию полученного раствора устанавливают, как указано в п. 2.1.

Раствор Б. 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,00005 г никеля.

3.3. **Проведение анализа**

3.3.1. Навеску массой 1 г помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, смачивают водой и растворяют при нагревании в 10 см³ соляной кислоты. После разложения навески приливают 1 см³ азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота, затем приливают 30—40 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный небольшим количеством фильтро-бумажной массы. Промывают фильтр с остатком 5—6 раз горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем 7—8 раз горячей водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 600—700 °С. Тигель охлаждают, смачивают остаток несколькими каплями воды, добавляют 2—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты, раствор выпаривают досуха. Нагревают остаток при 500—600 °С до полного удаления паров серного ангидрида, охлаждают, добавляют 1—2 г углекислого натрия и сплавляют при 950—1000 °С. Плав выщелачивают в 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4. Тигель извлекают из стакана, обмывают его водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

Примечание. Если известно, что проба не содержит нерастворимых соединений никеля, то операцию обработки нерастворимого остатка опускают.

3.3.2. Раствор, полученный по п. 3.3.1, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. В зависимости от содержания никеля в пробе используют либо весь раствор, либо в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают аликвотную часть анализируемого раствора, соответствующий фоновый раствор и соляную кислоту в соответствии с табл. 3, доводят водой до метки и перемешивают.

3.3.3. После нагрева горелки спектрофотометра в течение 10 мин и получения стабильных показаний раствор вводят в пламя

воздух—ацетилен и измеряют абсорбцию никеля при длине волны 232,0 нм.

При массовой доле никеля в пробе более 0,1 % можно измерять абсорбцию раствора, полученного по п. 3.2.1, без аликвотирования, используя менее чувствительную линию 341,5 нм.

Таблица 3

Массовая доля никеля, %	Объем аликвотной части, см³	Объем фонового раствора, см³	Объем соляной кислоты, см³
От 0,005 до 0,1 включ.	—	—	—
Св. 0,1 » 0,5 »	20	20	12
» 0,5 » 1,0 »	10	22,5	13,5

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое полученных значений.

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

3.3.4. Для внесения поправки на содержание никеля в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора за вычетом абсорбции раствора контрольного опыта находят массу никеля по градуировочному графику.

3.3.5. Построение градуировочного графика

3.3.5.1. При измерении абсорбции никеля при длине волны 232,0 нм и массовой доле его до 0,02 % в пять из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 2,0; 2,5; 3,0; 4,0 см³ стандартного раствора никеля Б, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,000125; 0,00015; 0,00020 г никеля. Затем во все колбы прибавляют по 25 см³ соответствующего фонового раствора и по 15 см³ соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 3.3.3.

3.3.5.2. При измерении абсорбции никеля при длине волны 232,0 нм и массовой доле более 0,02 % в пять из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 4,0; 6,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ стандартного раствора никеля Б, что соответствует 0,00020; 0,00030; 0,00050; 0,00075; 0,0010 г никеля. Затем во все колбы прибавляют по 25 см³ соответствующего фонового раствора и по 15 см³ соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 3.3.3.

3.3.5.3. При измерении абсорбции никеля при длине волны 341,5 нм и массовой доле его от 0,1 до 1 % в пять из шести мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 см³ стандартного раствора никеля А, что соответствует 0,001; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,010 г никеля. Затем во все колбы прибавля-

ют по 25 см³ соответствующего фонового раствора и по 15 см³ соляной кислоты, доводят водой до метки, перемешивают и измеряют абсорбцию в соответствии с п. 3.3.3.

3.3.6. Раствор шестой колбы, не содержащий стандартного раствора никеля, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям никеля строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемого прибора, то регламентированный диапазон содержания никеля в анализируемых растворах (п. 3.3.2) и растворах для построения градуировочных графиков (п. 3.3.5) является рекомендуемым.

3.4. **Обработка результатов**

Обработку результатов анализа проводят в соответствии с пп. 2.4.1, 2.4.2.

ПРИЛОЖЕНИЕ
*Рекомендуемое**

СПЕКТРОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД С ДИМЕТИЛГЛИОКСИМОМ И ПЛАМЕННЫЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ (ИСО 315—84)

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает два метода определения содержания никеля в марганцевых рудах и концентратах:

метод А — спектрофотометрический с диметилглиоксимом, применяемый к продуктам с содержанием никеля от 0,01 до 1,0 % (*m/m*);

метод Б — пламенный атомно-абсорбционный, применяемый к продуктам с содержанием никеля от 0,005 до 1,0 % (*m/m*).

Настоящим международным стандартом следует пользоваться совместно с ИСО 4297.

2. Ссылки

ИСО 4296/1. Марганцевые руды. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы.

ИСО 4296/2. Марганцевые руды. Отбор проб. Часть 2. Подготовка проб.

ИСО 4297. Марганцевые руды и концентраты. Методы химического анализа. Общие требования.

---

* Используется при экспортно-импортных поставках.

3. Метод А — спектрофотометрический с диметилглиоксимом

3.1. **Сущность метода**

Разложение навески пробы обработкой серной кислотой в присутствии перекиси водорода.

Отделение нерастворимого остатка, сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление фильтра, обработка остатка серной и фтористоводородной кислотами.

Доплавление прокаленного остатка с пиросульфатом калия.

Растворение плава в серной кислоте и объединение полученного раствора с основным раствором. Отделение марганца в виде двуокиси марганца. Спектрофотометрическое определение никеля при длине волны 460—470 нм в присутствии винной кислоты, гидроокиси натрия, надсернокислого аммония и диметилглиоксима.

3.2. **Реакция**

Метод основан на взаимодействии ионов никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде (pH 10—11) в присутствии надсернокислого аммония с образованием окрашенного комплекса. Влияние железа и других сопутствующих элементов устраняют связыванием их в растворимые комплексы с винной кислотой. Марганец отделяют в виде двуокиси марганца.

3.3. **Реактивы**

3.3.1. Калий бромноватокислый ($KBrO_3$).

3.3.2. Калий пиросернокислый ($K_2S_2O_7$).

3.3.3. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

3.3.4. Кислота серная, разбавленная 1:4.

3.3.5. Кислота серная, разбавленная 1:20.

3.3.6. Кислота фтористоводородная, 40 % (*m*/*m*) раствор, ρ 1,14 г/см³.

3.3.7. Кислота винная (HOOC—CHOH—CHOH—COOH), раствор 200 г/дм³.

3.3.8. Водорода перекись, 30 % (*m*/*m*) раствор.

3.3.9. Натрия гидроокись, раствор 50 г/дм³.

3.3.10. Аммоний надсернокислый [$(NH_4)_2S_2O_8$], раствор 30 г/дм³.

3.3.11. 1,2-диметилглиоксаль диоксим (диметилглиоксим) ($C_4H_8O_2N_2$), раствор 10 г/дм³.

1 г диметилглиоксима растворяют в 100 см³ раствора гидроокиси натрия (п. 3.3.9).

3.3.12. Никель, стандартный раствор 1 г/дм³.

Навеску металлического никеля (чистота 99,95 %) массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, растворяют в 20 см³ смеси кислот, состоящей из трех объемных частей соляной кислоты (п. 3.3.3) и одной объемной части азотной кислоты, ρ 1,40 г/см³.

Кипятят раствор до прекращения выделения окислов азота. Охлаждают раствор и переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 1 мг никеля.

3.3.13. Никель, стандартный раствор 0,01 г/дм³.

Отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора никеля (п. 3.3.12) в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,01 мг никеля.

3.4. **Аппаратура**

Обычное лабораторное оборудование и

3.4.1. Платиновый тигель.

3.4.2. Спектрофотометр с областью светопропускания 460—470 нм с соответствующими кюветами.

3.5. **Проба**

Отбор проб марганцевых руд производят в соответствии с ИСО 4296/1; приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296/2.

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

3.6. Выполнение определения

3.6.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы, масса которой в зависимости от ожидаемого содержания никеля указана в табл. 4.

Таблица 4

Ожидаемое содержание никеля, % (m/m)	Масса навески, г	Разведение, см³	Аликвота, см³	Содержание никеля в аликвоте, мг
⩾0,01 до 0,05	1,0	100	10	⩾0,010 до 0,050
>0,05 » 0,10	1,0	250	10	>0,020 » 0,040
>0,10 » 0,50	1,0	250	5	>0,020 » 0,100
>0,50 » 1,0	0,5	250	5	>0,050 » 0,100

3.6.2. Контрольный опыт

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.6.3. Разложение навески пробы

Помещают навеску пробы (п. 3.6.1) в стакан вместимостью 250 см³, смачивают несколькими каплями воды и растворяют в 30 см³ серной кислоты (п. 3.3.4) при нагревании, добавляя по каплям раствор перекиси водорода (п. 3.3.8) до полного разложения пробы.

Выпаривают раствор до появления густых белых паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 40—50 см³ воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, затем промывают горячей водой 6—8 раз. Сохраняют фильтрат в качестве основного раствора.

3.6.4. Обработка остатка

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель (п. 3.4.1), высушивают и озоляют при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, остаток увлажняют водой, добавляют 2—3 капли серной кислоты (п. 3.3.4) и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты (п. 3.3.6).

Выпаривают досуха, затем прокаливают остаток при температуре от 500 до 600 °С до прекращения выделения паров серной кислоты. Охлаждают тигель, добавляют 2—3 г пиросернокислого калия (п. 3.3.2) и сплавляют при температуре от 600 до 650 °С. Выщелачивают плав в 10—20 см³ серной кислоты (п. 3.3.5), обмывают тигель водой. Полученный раствор объединяют с основным раствором (п. 3.6.3).

Примечание. Если известно, что проба не содержит нерастворимых соединений никеля, то операцию, указанную в п. 3.6.4, опускают.

3.6.5. Подготовка раствора для фотометрического измерения

Разбавляют или выпаривают объединенный раствор (п. 3.6.3 или 3.6.4) примерно до 150 см³, добавляют 1 г бромноватокислого калия (п. 3.3.1), нагревают раствор до кипения и кипятят 5 мин. Фильтруют через фильтр средней плотности и промывают горячей водой 8—10 раз. Фильтр с осадком отбрасывают.

Выпаривают раствор до прекращения выделения паров серной кислоты, охлаждают и растворяют соли в 10 см³ соляной кислоты (п. 3.3.3). Переносят раствор в мерную колбу в соответствии с табл. 1, доводят водой до метки и перемешивают.

Отбирают пипеткой по две одинаковые аликвоты в соответствии с табл. 1 в мерные колбы вместимостью 100 см³. В каждую колбу добавляют по 10 см³ ра-

створа винной кислоты (п. 3.3.7), по 40 см³ раствора гидроокиси натрия (п. 3.3.9) и по 10 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 3.3.10). Затем к одной аликвоте добавляют 10 см³ раствора диметилглиоксима (п. 3.3.11) и к другой аликвоте 10 см³ раствора гидроокиси натрия (п. 3.3.9) (фоновый раствор). Тщательно перемешивают раствор после добавления каждого реактива. Дают раствору постоять в течение 5—10 мин до получения стабильной окраски, доводят водой до метки и перемешивают.

3.6.6. Фотометрическое измерение

Измеряют оптическую плотность раствора в соответствующей кювете на электрофотометре при 460—470 нм, используя в качестве раствора сравнения воду.

3.6.7. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью 100 см³ приливают из бюретки 0,0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора никеля (п. 3.3.13), что соответствует 0,0; 0,010; 0,020; 0,040; 0,060; 0,080 и 0,100 мг никеля. Добавляют 10 см³ раствора винной кислоты (п 3.3.7), 40 см³ раствора гидроокиси натрия (п. 3.3.9), 10 см³ раствора надсернокислого аммония (п. 3.3.10) и 10 см³ раствора диметилглиоксима (п. 3.3.11). Тщательно перемешивают раствор после добавления каждого реактива.

Дают раствору постоять 5—10 мин до получения стабильной окраски, доводят водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора, как указано в п. 3.6.6.

Раствор первой колбы служит контрольным опытом для градуировочного графика.

По найденным значениям оптической плотности растворов (за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта) и соответствующим им содержаниям никеля строят градуировочный график.

3.7. Выражение результатов

3.7.1. Расчет

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора (за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и фонового раствора) находят содержание никеля по градуировочному графику (п 3.6.7).

Содержание никеля (X_{Ni}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Ni} = \frac{m_1 \cdot 100}{m_0 \cdot 1000} \cdot K = \frac{m_1}{m_0 \cdot 10} \cdot K,$$

где m_1 — масса никеля в аликвоте анализируемого раствора, найденная по градуировочному графику, мг;

m_0 — масса навески, соответствующая аликвоте анализируемого раствора, г;

K — коэффициент пересчета содержания никеля на содержание его в сухом материале.

3.7.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в табл. 5.

Таблица 5

Содержание никеля, % (m/m)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (m/m)	Два параллельных определения, % (m/m)
От 0,005 до 0,01	0,003	0,002
» 0,01 » 0,02	0,005	0,004
» 0,02 » 0,05	0,007	0,006
» 0,05 » 0,1	0,01	0,008
» 0,1 » 0,2	0,02	0,015
» 0,2 » 0,5	0,03	0,02
» 0,5 » 1,0	0,04	0,03

4 Метод Б — пламенный атомно-абсорбционный

4.1. **Сущность метода**

Разложение навески обработкой соляной и азотной кислотами.

Отделение нерастворимого остатка фильтрованием, сохранение фильтрата в качестве основного раствора.

Озоление фильтра, обработка остатка серной и фтористоводородной кислотами.

Доплавление остатка с углекислым натрием. Растворение плава в соляной кислоте и объединение полученного раствора с основным раствором.

Распыление раствора в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра с применением воздушно-ацетиленовой горелки и измерение абсорбции при длине волны 232 нм.

Сравнение полученных значений абсорбции со значениями абсорбции для градуировочного графика.

4.2. **Реактивы**

4.2.1. Натрий углекислый, безводный.

4.2.2. Кислота соляная, ρ 1,19 г/см³.

4.2.3. Кислота соляная, разбавленная 1:4.

4.2.4. Кислота соляная, разбавленная 1:50.

4.2.5. Кислота азотная, ρ 1,40 г/см³.

4.2.6. Кислота серная, разбавленная 1:1.

4.2.7. Кислота фтористоводородная, ρ 1,14 г/см³, 40 % (*m*/*m*) раствор.

4.2.8. Фоновый раствор

4.2.8.1. Раствор А: растворяют 20 г высокочистого металлического марганца в 150 см³ соляной кислоты (п. 4.2.3) при нагревании в стакане вместимостью 500 см³. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.2.8.2. Раствор Б: растворяют 20 г высокочистого металлического марганца в 150 см³ соляной кислоты (п. 4.2.3) при нагревании в стакане вместимостью 500 см³. Добавляют 40 г углекислого натрия (п. 4.2.1), предварительно растворенного в воде. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

4.2.9. Никель, стандартный раствор, 1 г/дм³.

1,0000 г металлического никеля (чистота 99,95 %) помещают в химический стакан вместимостью 250 см³. Растворяют в 20 см³ смеси кислот, состоящей из трех объемных частей соляной кислоты (п. 4.2.2) и одной объемной части азотной кислоты (п. 4.2.5).

Кипятят раствор до прекращения выделения окислов азота. Охлаждают раствор, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 1 мг никеля.

4.2.10. Никель, стандартный раствор 0,05 г/дм³.

Отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора никеля (п. 4.2.9) в мерную колбу вместимостью 200 см³. Доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора содержит 0,05 мг никеля.

4.3. **Аппаратура**

Обычное лабораторное оборудование и

4.3.1 Платиновый тигель

4.3.2 Атомно-абсорбционный спектрофотометр, снабженный воздушно-ацетиленовой горелкой.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, используемый для анализа, следует считать пригодным, если он удовлетворяет следующим требованиям:

а) минимальная чувствительность — значение абсорбции раствора для градуировочного графика с наибольшей концентрацией должна быть не менее 0,3;

б) линейность графика — наклон градуировочного графика, охватывающего верхние 20 % диапазона концентраций (выраженный через значение атомной

абсорбции), не должен быть менее величины наклона градуировочного графика, охватывающего нижние 20 % диапазона концентраций;

в) минимальная стабильность — коэффициенты вариации для значений абсорбции самого концентрированного раствора градуировочного графика и раствора контрольного опыта, вычисленные по отношению к среднему значению концентрированного раствора для достаточного числа параллельных измерений, не должны превышать 1,5 и 0,5 % соответственно.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр может быть подключен к ленточному самописцу или цифровому считывающему устройству.

Рабочие параметры могут меняться в зависимости от используемых приборов. В качестве руководства можно использовать параметры, приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Параметр	Значение
Лампа с полым катодом на никель	30 мА
Ширина щели	0,1 мм
Длина волны	232,0 нм
Скорость потока воздуха	11,2 дм³/мин
Скорость потока ацетилена	1,2 дм³/мин

4.4. **Проба**

Отбор проб марганцевых руд производят в соответствии с ИСО 4296/1, приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296/2.

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц не более 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

4.5. **Выполнение определения**

4.5.1. Навеска пробы

Взвешивают навеску массой 1 г.

4.5.2. Контрольный опыт

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

4.5.3. Разложение навески пробы

Навеску пробы (п. 4.5.1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, увлажняют несколькими каплями воды и растворяют в 10 см³ соляной кислоты (п. 4.2.2) при нагревании. Добавляют 1 см³ азотной кислоты (п. 4.2.5).

Раствор выпаривают досуха. Охлаждают, добавляют 10 см³ соляной кислоты (п. 4.2.2), нагревают до растворения солей. Добавляют 30 см³ горячей воды и фильтруют раствор через фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, промывают 5—6 раз горячей соляной кислотой (п. 4.2.4), затем 7—8 раз горячей водой.

Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

4.5.4. Обработка остатка

Помещают фильтр с остатком в платиновый тигель (п. 4.3.1). Высушивают и озоляют при температуре от 500 до 600 °С. Охлаждают тигель, увлажняют остаток водой, прибавляют 2—4 капли серной кислоты (п. 4.2.6) и 5—7 см³ фтористоводородной кислоты (п. 4.2.7).

Выпаривают досуха, затем прокаливают остаток при температуре от 500 до 600 °С. Тигель охлаждают, добавляют 1 г углекислого натрия (п. 4.2.1) и сплавляют при температуре от 900 до 1000 °С. Выщелачивают плав в 20 см³ соляной кислоты (п. 4.2.3), обмывают тигель водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору (п. 4.5.3).

Примечание. Если известно, что проба не содержит нерастворимых соединений никеля, то указанную операцию опускают.

4.5.5. Подготовка раствора для измерения абсорбции

Объединенный раствор (п. 4.5.3 или 4.5.4) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

В зависимости от ожидаемого содержания никеля используют либо весь полученный раствор, либо отбирают аликвоту в соответствии с табл. 7 в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют фоновый раствор (п. 4.2.8.1 или 4.2.8.2 в зависимости от способа обработки остатка) и соляную кислоту (п. 4.2.2) в соответствии с табл. 7, доводят водой до метки и перемешивают.

4.5.6. Подготовка растворов для градуировочного графика

4.5.6.1. Ожидаемое содержание никеля более 0,02 % (*m/m*).

В шесть мерных колб вместимостью 100 см³ приливают из бюретки 0,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора никеля (п. 4.2.10), что соответствует 0,0; 2,0; 3,0, 5,0; 7,5 и 10,0 мкг/см³ никеля. Добавляют 25 см³ фонового раствора (п. 4.2.8.1 или 4.2.8.2 в зависимости от способа обработки остатка) и 15 см³ соляной кислоты (п. 4.2.3), доводят водой до метки и перемешивают. Раствор первой колбы служит контрольным опытом для градуировочного графика.

4.5.6.2. Ожидаемое содержание никеля менее 0,02 % (*m/m*).

В шесть мерных колб вместимостью 100 см³ приливают из бюретки 0,0; 1,0; 2,0; 2,5; 3,0 и 4,0 см³ стандартного раствора никеля (п. 4.2.10), что соответствует 0,0; 0,5; 1,0; 1,25; 1,5 и 2,0 мкг/см³ никеля. Добавляют 25 см³ фонового раствора (п. 4.2.8.1 или 4.2.8.2 в зависимости от способа обработки остатка) и 15 см³ соляной кислоты (п. 4.2.3), доводят водой до метки и перемешивают. Раствор первой колбы служит контрольным опытом для градуировочного графика.

Примечание. Для приборов с высокой чувствительностью можно использовать меньшие объемы стандартного раствора или более разбавленный стандартный раствор.

4.5.7. Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Настраивают прибор, как указано в п. 4.3.2.

Устанавливают длину волны 232 нм до получения минимального значения абсорбции. После предварительного прогрева горелки в течение 10 мин регулируют подачу топлива и настраивают горелку с целью получения максимального значения абсорбции для градуировочного раствора с самой высокой концентрацией (п. 4.5.6).

Распыляют воду и градуировочный раствор с самой высокой концентрацией (п. 4.5.6) до получения стабильных показаний прибора, затем устанавливают нуль прибора по воде.

4.5.8. Измерение атомной абсорбции

Распыляют воду до получения нулевого показания прибора. Распыляют градуировочные растворы (п. 4.5.6) и растворы анализируемых проб (п. 4.5.5) в порядке возрастания значений абсорбции, начиная с раствора контрольного опыта (п. 4.5.2), нулевого градуировочного раствора. При получении стабильного показания для каждого раствора записывают результат. После измерения абсорбции каждого анализируемого (п. 4.5.5) и градуировочного (п. 4.5.6) растворов распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

Измерение абсорбции каждого раствора проводят не менее двух раз. Значение абсорбции для каждого градуировочного раствора получают вычитанием из полученной величины абсорбции среднего значения абсорбции раствора с нулевой концентрацией. Аналогично получают значения абсорбции анализируемого раствора, вычитая среднее значение абсорбции раствора контрольного опыта (п. 4.5.2).

4.5.9. Построение градуировочного графика

Строят градуировочный график зависимости значений абсорбции градуировочных растворов относительно содержания никеля в микрограммах на кубический сантиметр

Таблица 7

Ожидаемое содержание никеля в пробе, % (*m*/*m*)	Аликвота, см³	Содержание никеля в растворе для измерения абсорбции, мкг/см³	Фоновый раствор (п. 4.2.8), см³	Соляная кислота (п. 4.2.2), см³
⩾0,005 до 0,1	—	⩾0,5 до 10	—	—
>0,1 до 0,5	20	>2 до 10	20	12
>0,5 до 1,0	10	>5 до 10	22,5	13,5

4.6. **Выражение результатов**

4.6.1. Расчет

По найденному значению абсорбции анализируемого раствора находят содержание никеля в микрограммах на кубический сантиметр по градуировочному графику (п. 4.5.9).

Содержание никеля (X_{Ni}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{Ni} = \frac{C_{Ni} \cdot V \cdot 100}{m \cdot 10^6} \cdot K = \frac{C_{Ni} \cdot V}{m \cdot 10^4} \cdot K,$$

где C_{Ni} — концентрация никеля в растворе для измерения абсорбции, мкг/см³;

V — конечный объем анализируемого раствора, см³;

m — масса навески пробы в растворе для измерения абсорбции, г;

K — коэффициент пересчета содержания никеля на содержание его в сухом материале.

4.6.2. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в табл. 8.

Таблица 8

Содержание никеля, % (*m*/*m*)	Допускаемые расхождения	
	Три параллельных определения, % (*m*/*m*)	Два параллельных определения, % (*m*/*m*)
От 0,005 до 0,01	0,003	0,002
» 0,01 » 0,02	0,005	0,004
» 0,02 » 0,05	0,007	0,006
» 0,05 » 0,1	0,01	0,008
» 0,1 » 0,2	0,02	0,015
» 0,2 » 0,5	0,03	0,02
» 0,5 » 1,0	0,04	0,03

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 19.07.90 № 2218**

3. **Срок первой проверки — 1994 г.**
Периодичность проверки — 5 лет.

4. **Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 4520—84**

5. **Стандарт полностью соответствует ИСО 315—84**

6. **Взамен ГОСТ 22772.8—85**

7. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, приложения
ГОСТ 83—79	3.2	ГОСТ 6008—82	3.2
ГОСТ 849—70	2.2, 3.2	ГОСТ 6563—75	2.2, 3.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 3.2	ГОСТ 7172—76	2.2
ГОСТ 3652—69	2.2	ГОСТ 16598—80	1.2
ГОСТ 3760—79	2.2	ГОСТ 10484—78	2.2; 3.2
ГОСТ 4160—74	2.2	ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2	ГОСТ 16598—80	1.2
ГОСТ 4328—77	2.2	ГОСТ 18300—87	2.2
ГОСТ 4457—74	2.2	ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2	ГОСТ 22772.0—77	1.1
ГОСТ 4464—75	2.2, 3.2	ГОСТ 22772.1—77	2.4.1; 3.4.1
ГОСТ 5457—75	3.2	ИСО 4296/1—84	Приложение
ГОСТ 5817—77	2.2	ИСО 4296/2—83	Приложение
ГОСТ 5828—77	2.2	ИСО 4297—78	Приложение

gost.e-ecolog.ru