УДК 622.349.42 : 543.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ

Методы определения закиси марганца

Titanomagnetite ores, ironvanadium concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of manganese oxide

ГОСТ 18262.11—88

ОКСТУ 0721

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, железованадиевые концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения закиси марганца при массовой доле от 0,05 до 0,5%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием (натрием) в сернокислом растворе (с молярной концентрацией эквивалента 1—3,5 моль/дм³). Влияние железа устраняют добавлением фосфорной кислоты.

2.1. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (абсорбциометр).

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

Чашки и тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Чашки стеклоуглеродные

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Калий йоднокислый (периодат).

Натрий йоднокислый (периодат).

Марганец металлический по ГОСТ 6008 (степень чистоты не менее 99,9%).

gost.e-ecolog.ru

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 (степень чистоты не менее 99,5%), перекристаллизованный следующим образом: 250 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 1 дм³, приливают 800 см³ воды и нагревают до 90 °С. Раствор фильтруют с отсасыванием через воронку с пористой пластинкой. Стакан с отфильтрованным раствором быстро охлаждают в ледяной воде до 10 °С при энергичном перемешивании и дают осесть мелкокристаллическому осадку.

Раствор сливают, переносят кристаллическую массу на воронку с пористой стеклянной пластинкой и фильтруют с отсасыванием. Перекристаллизацию повторяют. Полученную кристаллическую массу переносят на стекло или в фарфоровую чашку и сушат на воздухе в защищенном от света месте, предохраняя от пыли. Когда кристаллическая масса при раздавливании стеклянной палочкой перестает слипаться, ее высушивают при 80—100 °С в течение 2—3 ч в сушильном шкафу. Затем переносят в банку из темного стекла с притертой пробкой. Очищенный таким образом марганцовокислый калий негигроскопичен.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

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 ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Смесь кислот: к 600 см³ воды при постоянном перемешивании приливают 100 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 150 см³ фосфорной кислоты и доливают водой до 1 дм³.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 50 г/дм³.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А готовят двумя способами:

Способ 1: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³ и обрабатывают в течение нескольких минут смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца 0,1548 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 10 см³ азотной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают до появления паров серного ангидрида и продолжают нагревание еще в течение 10 мин. Стакан с остатком охлаждают, приливают 100 см³ воды, растворяют соли, переливают полученный раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Способ 2: 0,4456 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают

10—12 см³ воды, 10 см³ соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см³ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А соответствует 0,0002 г закиси марганца.

Раствор Б: 25 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б соответствует 0,00005 г закиси марганца.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески в зависимости от массовой доли закиси марганца приведена в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля закиси марганца, %	Масса навески, г
От 0,05 до 0,1	1,0
Св. 0,1 » 0,3	0,5
» 0,3 » 0,5	0,3

Навеску помещают в платиновую или стеклоуглеродную чашку, смачивают водой, приливают 5 см³ азотной кислоты, 15—20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 15—20 см³ фтористоводородной кислоты, и растворяют при нагревании. Раствор выпаривают до появления паров серного ангидрида, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают до появления паров серного ангидрида (не следует допускать выделения обильных паров). Соли охлаждают, приливают 50 см³ воды, нагревают до растворения солей и отфильтровывают нерастворимый остаток на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Остаток на фильтре промывают 4—5 раз теплой серной кислотой, разбавленной 1:20, и 3—4 раза теплой водой. Фильтрат сохраняют в качестве основного раствора.

2.2.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, добавляют 2—3 г пиросернокислого калия и сплавляют при 650—700 °С. Плав выщелачивают в горячей воде в стакане вместимостью 250 см³. Тигель извлекают из стакана, об-

мывают его водой. Полученный раствор присоединяют к основному раствору.

2.2.3. Объединенный раствор выпаривают до 80 см³, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвоту 20 см³ в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 30 см³ смеси кислот, добавляют 0,3 г йоднокислого калия или натрия и перемешивают. Раствор нагревают до кипения и после появления окраски перманганат-иона, выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 528 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 525—550 нм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Для учета влияния окраски ионов сопутствующих элементов к окрашенному раствору в мерной колбе прибавляют несколько капель раствора азотистокислого натрия (для восстановления перманганат-иона) до исчезновения розовой окраски (фоновый раствор).

Измерение оптической плотности фонового раствора проводят, как указано выше.

2.2.4. Для внесения поправки на содержание закиси марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом значений оптических плотностей фонового и контрольного растворов находят содержание закиси марганца по градуировочному графику.

2.2.5. Для построения градуировочного графика в шесть из семи конических колб вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора марганца Б, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00020; 0,00030; 0,00040; 0,00050 г закиси марганца. Во все колбы приливают по 10—20 см³ воды, по 30 см³ смеси кислот, прибавляют по 0,3 г йоднокислого калия или натрия, перемешивают раствор и нагревают до кипения. После появления окраски перманганат-иона выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов, как указано в п. 2.2.3.

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора марганца, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом значения оптической плот-

ности раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям закиси марганца строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса закиси марганца в объеме раствора, используемого для измерения, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для измерения, г.

2.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,1 включ.	0,015
Св. 0,1 » 0,2 »	0,020
» 0,2 » 0,5 »	0,025

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения марганца при длине волны 279,5 нм. Для атомизации раствора используют пламя воздух-ацетилен.

3.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 1050 °С.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для марганца.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563.

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457.

Марганец металлический по ГОСТ 6008 (степень чистоты не менее 99,9%).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 (степень чистоты не менее 99,5%), перекристаллизованный, как указано в п. 2.1.

Железо карбонильное, ос. ч.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый нат-

рий постепенно нагревают до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Фоновый раствор: 12 г железа карбонильного помещают в стакан вместимостью 1 дм³, приливают 100 см³ соляной кислоты при нагревании, раствор окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям до прекращения вспенивания. Раствор охлаждают. К полученному раствору приливают еще 400 см³ соляной кислоты и прибавляют 32 г углекислого натрия и 16 г тетраборнокислого натрия, предварительно растворенных в воде. Раствор кипятят для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А готовят двумя способами.

Способ 1. 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³ и обрабатывают в течение нескольких минут смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца 0,3873 г растворяют в 25 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, приливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Способ 2. 1,1141 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 10—12 см³ воды, 10 см³ соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см³ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А соответствует 0,0005 г закиси марганца.

Раствор Б, приготовленный следующим образом: 20 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б соответствует 0,0001 г закиси марганца.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. *Кислотное разложение*

3.2.1.1. Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, смачивают водой, приливают 20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Приливают 1 см³ азотной кислоты, 0,2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревание еще в течение 15 мин, затем выпаривают досуха. Приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей, затем приливают 30 см³ и нагревают до кипения. Отфильтровывают раствор на фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски хлорного железа. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

3.2.1.2. Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 500—600 °С в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают, прибавляют 0,4 г тетраборнокислого натрия и 0,8 г углекислого натрия, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °С в течение 15—20 мин до получения прозрачного плава

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

3.2.2. *Щелочное сплавление*

В платиновый тигель помещают 0,8 г углекислого натрия, затем навеску массой 0,5 г, перемешивают, добавляют 0,4 г тетраборнокислого натрия и снова перемешивают. Сплавляют смесь при 1000—1050 °С в течение 30 мин до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, приливают 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до полного растворения плава. Извлекают тигель из стакана и обмывают его водой.

3.2.3. Раствор, полученный по п. 3.2.1 или 3.2.2, если необходимо, выпаривают примерно до 70 см³, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают и, если необходимо, фильтруют через сухой фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата. При массовой доле закиси марганца более 0,1% отбирают аликвоту 20 см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Приготовленные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут средний результат полученных значений.

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

3.2.4. Для внесения поправки на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденным значениям абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции контрольного опыта находят содержание закиси марганца по градуировочному графику или по методу сравнения.

3.2.5. Для построения градуировочного графика в пять из шести мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 0,5; 1; 2; 4; 6 см³ стандартного раствора марганца Б, что соответствует 0,00005; 0,00010; 0,00020; 0,00040; 0,00060 г закиси марганца. Затем во все колбы приливают по 25 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Атомную абсорбцию градуировочных растворов измеряют, как указано в п. 3.2.3.

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

По полученным значениям абсорбции растворов для градуировочного графика за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям закиси марганца строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, то предлагаемые массы закиси марганца в анализируемых растворах (п. 3.2.3) и в растворах для построения градуировочного графика (п. 3.2.5) необходимо считать рекомендуемыми.

3.2.6. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартный раствор марганца в количестве, соответствующем содержанию закиси марганца. Затем приливают соответствующий объем фонового раствора (см. п. 3.2.5), доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию растворов сравнения измеряют, как указано в п. 3.2.3.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах при расчете по градуировочному графику вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса закиси марганца в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г.

3.3.2. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) при использовании метода сравнения вычисляют по формуле

$$X_{MnO} = \frac{m_1 \cdot A \cdot 100}{m \cdot A_1},$$

где m_1 — масса закиси марганца в растворе сравнения, г;

A — значение абсорбции анализируемого раствора за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г;

A_1 — значение абсорбции раствора сравнения за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

3.3.3. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), Н. А. Зобнина, Л. И. Бармина, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88 № 4191**

3. **Срок первой проверки — 1998 г.**
Периодичность проверки — 8 лет

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 18262.11—72**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83—79	3.1	ГОСТ 5457—75	3.1
ГОСТ 2603—79	3.1	ГОСТ 6008—82	2.1, 3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1	ГОСТ 6552—80	2.1
ГОСТ 3760—79	2.1	ГОСТ 6563—75	2.1; 3.1
ГОСТ 4197—74	2.1	ГОСТ 7172—76	2.1
ГОСТ 4199—76	3.1	ГОСТ 10484—78	2.1, 3.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 18262.0—88	1
ГОСТ 4461—77	2.1, 3.1	ГОСТ 20490—75	2.1, 3.1

gost.e-ecolog.ru