МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 622.346.3-15:546.712-31.06:006.354 Группа А39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

Метод определения закиси марганца

ГОСТ 11884.2—78

Tungsten concentrate.
Method of determination of manganese protoxide

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.80

Настоящий стандарт распространяется на вольфрамовые концентраты всех марок, предусмотренных ГОСТ 213, и устанавливает объемный метод определения содержания закиси марганца при массовой доле ее от 0,5 до 18 % и фотоколориметрический метод при массовой доле до 2 %.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.

1.2. Требования безопасности — по ГОСТ 11884.15.

1.3. Контроль правильности результатов анализа — по ГОСТ 11884.15.

1.4. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.

1.5. При разногласиях в оценке содержания закиси марганца при массовой доле ее до 2 % определение проводят фотоколориметрическим методом.

Разд. 1. **(Измененная редакция, Изм. № 3).**

2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного надсернокислым аммонием в горячем сернокислом растворе в присутствии азотнокислого серебра. Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют солью Мора, используя в качестве комплексообразователя пирофосфат натрия.

2.1. Реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

кислоту соляную по ГОСТ 3118;

кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867 и раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);

аммиак водный по ГОСТ 3760;

калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и раствор с массовой долей 2 % (по объему);

натрий пирофосфорнокислый по ГОСТ 342;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 1 %;

аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 30 %, свежеприготовленный;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 и раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм^3;

Титр раствора устанавливают по щавелевокислому натрию;

Издание официальное Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

двойную сернокислую соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³. Титр раствора соли Мора устанавливают следующим образом: в колбу вместимостью 350 см³ бюреткой отмеривают 10 см³ раствора марганцовокислого калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, раствор соли Мора до обесцвечивания содержимого колбы и 5 см³ в избыток. Затем раствор доливают водой до объема 175—180 см³, прибавляют 8 г пирофосфорнокислого натрия, приливают 5 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80—90 °С, приливают 10 см³ раствора надсернокислого аммония и оставляют на 2—3 мин; затем кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде. Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют раствором соли Мора молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ до обесцвечивания. Раствором сравнения служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

Титр раствора соли Мора (T_1), выраженный в граммах закиси марганца, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{T \cdot 10}{V},$$

где T — титр раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах закиси марганца;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. *Разложение вольфрамовых концентратов*

2.2.1.1. Навеску концентрата массой 0,5—1,0 г (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 120—130 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане или на слое асбеста, периодически помешивая содержимое стакана.

Таблица 1

Марка концентрата	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора, см³
КВГ-В	0,5	50
КВГ-1	0,5	50
КВГ-2	0,5	50
КВГ-3	0,5	50
КВГ(К)-В	0,5	50
КВГ(К)-1	0,5	50
КШ-1	0,5	100
КМШ-1	1,0	100
КМШ-2	1,0	100
КМШ-3	1,0	100

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

2.2.1.2. Стекло снимают, обмывают водой над стаканом и выпаривают раствор до объема 15—20 см³, приливают 15—20 см³ азотной кислоты и снова выпаривают раствор до получения влажного остатка. Выпаривание повторяют еще два раза, прибавляя каждый раз по 10 см³ азотной кислоты. К полученному остатку, содержащему не более 1,5—2,0 см³ азотной кислоты, прибавляют 50 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 г азотнокислого аммония, нагревают раствор до кипения и охлаждают до комнатной температуры.

2.2.1.3. Раствор фильтруют через фильтр с синей лентой, уплотненной фильтробумажной массой. Стакан и осадок промывают 6—8 раз раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и сохраняют (раствор В).

2.2.1.4. Осадок вольфрамовой кислоты вместе с бумажной массой смывают струей воды (не более 15 см³) обратно в стакан, в котором проводилось разложение, прибавляют 15 см³ аммиака и нагревают содержимое стакана на водяной бане до полного растворения вольфрамовой кислоты; фильтруют раствор через тот же фильтр, промывают нерастворимый остаток 5—6 раз водой, содержащей 2—3 % (по объему) аммиака. Фильтрат отбрасывают. Нерастворимый остаток вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озоляют; прибавляют 5 г пиросернокислого калия и сплавляют при 450—500 °С. Плав выщелачивают 2 %-ной (по объему) серной кислотой при

длительном, но умеренном нагревании. Раствор фильтруют, собирая фильтрат в колбу, содержащую раствор В. Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой.

2.2.1.5. Объединенный раствор в мерной колбе вместимостью 250 см³ доливают до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотную часть (см. табл. 1) в колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до появления густых белых паров.

2.2.2. Раствор охлаждают, приливают 4—5 см³ воды и повторяют выпаривание в течение 5—6 мин. Остаток охлаждают и прибавляют 175—180 см³ воды, 8 г пирофосфорнокислого натрия, 5 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80—90 °С, прибавляют 10 см³ раствора надсернокислого аммония, оставляют на 2—3 мин, кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде.

Раствор титруют до обесцвечивания раствором соли Мора из бюретки вместимостью 25 см³ в присутствии раствора сравнения, которым служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{T_1 \cdot V_1 \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где T_1 — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах закиси марганца;
V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³;
250 — объем анализируемого раствора, см³;
V — объем аликвотной части раствора, см³;
m — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,09
Св. 1,00 » 2,00 »	0,10	0,20
» 2,00 » 5,00 »	0,15	0,25
» 5,0 » 12,5 »	0,2	0,3
» 12,5 » 20,0 »	0,3	0,5

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении периодатом калия двухвалентного марганца до семивалентного, окрашенного в малиновый цвет, и фотометрировании окрашенного раствора.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М или КФК-2-УХЛ 4.2;

кислоту соляную по ГОСТ 3118;

кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);

аммиак водный по ГОСТ 3760;

калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и 2 %-ный (по объему) раствор;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552;

калий йодноватокислый (периодат калия), приготовленный следующим образом: 65 г йоднокислого калия растворяют при нагревании в 200 см³ раствора гидроокиси калия с массовой долей 30 %. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями при перемешивании 100 г надсернокислого калия. Смесь кипятят еще 5—10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов сернокислого калия, промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором. Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Выпавшие кристаллы йоднокислого калия отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод, при добавлении к подкисленным азотной кислотой растворам хлористого бария и азотнокислого серебра, будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы йоднокислого калия сушат в фарфоровой чашке при 100—105 °С;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;

барий хлористый по ГОСТ 4108;

калий йодноватокислый по ГОСТ 4202;

калия гидроокись по ГОСТ 24363;

калий надсернокислый по ГОСТ 4146;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;

воду, не содержащую восстановителей, приготовленную следующим образом: к 100 см³ дистиллированной воды приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 1—2 кристаллика йоднокислого калия и кипятят в течение 5—10 мин;

стандартные растворы марганца;

раствор А, приготовленный следующим образом: 0,2876 г марганцовокислого калия растворяют в 20—30 см³ воды, приливают 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и прибавляют по каплям перекись водорода до обесцвечивания раствора. Раствор кипятят в течение 8—10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 1 мг марганца;

раствор Б, приготовленный следующим образом: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Разложение вольфрамового концентрата производят, как указано в пп. 2.2.1.1—2.2.1.5.

3.2.2. После выпаривания до появления густых белых паров раствор охлаждают, приливают 3 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 5 см³ фосфорной кислоты и 50—60 см³ воды. Нагревают до растворения солей и, если нужно, фильтруют. Добавляют 0,3 г периодата калия, стеклянный шарик, доводят раствор до кипения и кипятят 10 мин. Добавляют еще 0,2 г периодата калия и снова кипятят 4—5 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки.

3.2.3. Раствор помещают в две кюветы с необходимой толщиной колориметрируемого слоя. К раствору в одной из них, принимаемому за раствор сравнения, прибавляют кристаллик азотистокислого натрия для обесцвечивания раствора.

Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания 530 нм.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю закиси марганца (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 1{,}27 \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса марганца, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем анализируемого раствора, см³;

1,27 — коэффициент пересчета марганца на закись марганца;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г;

1000 — коэффициент пересчета граммов на миллиграммы.

3.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя

результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ($d_{сх}$) и воспроизводимости ($d_{вс}$), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля закиси марганца, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	$d_{сх}$	$d_{вс}$
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,05	0,07
» 1,00 » 2,00 »	0,08	0,10

(Измененная редакция, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

   РАЗРАБОТЧИКИ

   Ф.М. Мумджи (руководитель темы); **З.С. Септар; И.В. Мартынова, С.А. Балахнина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.10.78 № 2769**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 11885—66**

4. **Стандарт полностью унифицирован с УСТ 1886—77**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 213—83	Вводная часть
ГОСТ 342—77	2.1
ГОСТ 1277—75	2.1, 3.1
ГОСТ 3118—77	2.1, 3.1
ГОСТ 3760—79	2.1, 3.1
ГОСТ 4108—72	3.1
ГОСТ 4146—74	3.1
ГОСТ 4197—74	3.1
ГОСТ 4202—75	3.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1
ГОСТ 4208—72	2.1
ГОСТ 4461—77	2.1, 3.1
ГОСТ 6552—80	3.1
ГОСТ 7172—76	2.1, 3.1
ГОСТ 10929—76	3.1
ГОСТ 11884.15—82	1.2, 1.3
ГОСТ 20478—75	2.1
ГОСТ 20490—75	2.1, 3.1
ГОСТ 22867—77	2.1, 3.1
ГОСТ 24363—80	3.1
ГОСТ 27329—87	1.1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (июль 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1980 г., декабре 1983 г., декабре 1989 г. (ИУС 1—81, 3—84, 4—90)**

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 27.07.99. Подписано в печать 24.08.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,75. Тираж 118 экз. С 3549. Зак. 694.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru