УДК 669.715:543.06:006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения марганца

Aluminium casting and deformable alloys. Methods for determination of manganese

ГОСТ 11739.12—82*
(СТ СЭВ 5513—86)
Взамен
ГОСТ 11739.12—78

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 6 июля 1982 г. № 2603 срок действия установлен

с 01.07.83
до 01.07.91

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,005 до 2,0 %) и фотометрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,001 до 2,0 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 5513—86.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87.

1.2. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

1.3. Для контроля правильности результатов анализа одновременно с анализируемыми пробами в тех же условиях анализируют стандартный образец (СО) в двух параллельных навесках (массовая доля марганца в стандартном образце и анализируемых пробах не должна отличаться более чем в два раза).

За массовую долю анализируемого компонента в стандартном образце принимают среднее арифметическое значение.

Анализ считают правильным, если массовая доля марганца в стандартном образце отличается от аттестованной характеристики

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

* *Переиздание (ноябрь 1989 г.) с Изменением № 1, утвержденным в октябре 1987 г. (ИУС 1—88)*

gost.e-ecolog.ru

в свидетельстве на СО не более чем на величину допускаемых расхождений для данной массовой доли марганца. Если указанное выше соотношение не выполняется, то проведение анализов по данному методу прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших наблюдаемое отклонение.

1.4. Контроль правильности результатов анализа проводят с использованием Государственных стандартных образцов состава сплавов алюминиевых по Государственному реестру средств измерений или методом добавок по ГОСТ 25086—87.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Разд. 2. **(Исключен, Изм. № 1).**

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной кислоте в присутствии перекиси водорода и последующем измерении атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм в пламени ацетиленвоздух.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для марганца.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, *d* 1,19, раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, *d* 1,35—1,40 и раствор 1:4.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, *d* 1,84, раствор 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, 40 %-ный раствор.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—78, 30 %-ный раствор.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Никель хлористый по ГОСТ 4038—79, раствор 2 г/дм^3.

Алюминий по ГОСТ 11069—74, марка А999.

Раствор алюминия 20 г/дм^3: 10 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см^3, приливают 300 см^3 раствора соляной кислоты и растворяют при нагревании, добавляя 1 см^3 раствора хлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Смесь кислот по п. 4.2.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82 в виде стружки или калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Если поверхность металла покрыта окисной пленкой, то ее очищают, как указано в п. 4.2.

Стандартные растворы марганца: растворы А и Б по п. 2.2.

Раствор В: 50 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит 0,00005 г марганца.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ раствора соляной кислоты, при необходимости для ускорения растворения добавляют 0,5 см³ раствора хлористого никеля. Стакан накрывают часовым стеклом. После прекращения бурной реакции осторожно нагревают и добавляют несколько капель раствора перекиси водорода. После растворения избыток перекиси водорода удаляют кипячением, часовое стекло и стенки стакана ополаскивают горячей водой.

Если раствор не прозрачен, то его фильтруют через плотный фильтр в стакан вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре 6—8 раз промывают горячей водой, собирая промывные воды в тот же стакан.

При массовой доле кремния свыше 1 % фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, избегая воспламенения, затем прокаливают при температуре 500—600 °С. После охлаждения к остатку добавляют 4—6 капель раствора серной кислоты, в зависимости от содержания кремния — 5—10 см³ раствора фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту до просветления раствора. Раствор выпаривают досуха, затем прокаливают при температуре 500—600 °С в течение 3—5 мин. После охлаждения остаток растворяют при нагревании в 3—5 см³ раствора азотной кислоты и раствор, при необходимости отфильтрованный, присоединяют к основному раствору.

Полученный раствор, если в этом есть необходимость, упаривают, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают.

При массовой доле марганца свыше 0,1 % аликвотную часть раствора 10 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 25 см³ раствора соляной кислоты, доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.2. Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 3.3.1, используя вместо навески пробы навеску алюминия.

3.3.3. Для построения градуировочного графика в семь мерных колб вместимостью по 100 см³ наливают по 50 см³ раствора алюминия, затем в шесть из них отмеряют 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00005; 0,000125; 0,00025; 0,00050; 0,00075; 0,001 г.

Растворы в колбах доливают водой до метки и перемешивают.

3.3.4. Измеряют атомную абсорбцию марганца в растворе пробы, растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 279,5 нм в пламени ацетилен — воздух. По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им концентрациям марганца строят градуировочный график.

Концентрацию марганца в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m_1} \cdot 100 ,$$

где C_1 — концентрация марганца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — концентрация марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем конечного раствора пробы, см³;

m_1 — масса навески пробы, или масса навески в соответствующей аликвотной части раствора пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе гидроокиси натрия, окислении марганца в кислой среде до семивалентного йоднокислым калием и последующем измерении оптической плотности раствора при длине волны 525 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Вода, очищенная от веществ-восстановителей: к 1000 см³ воды добавляют 10 см³ раствора серной кислоты, перемешивают, доводят до кипения, добавляют 0,2—0,3 г йоднокислого калия, кипятят в течение 10 мин и охлаждают.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, *d* 1,84 и раствор 1:1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, *d* 1,35—1,40.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, 40 %-ный раствор.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80, *d* 1,70.

Смесь кислот: к 525 см³ воды приливают при перемешивании 100 см³ серной кислоты и 250 см³ азотной кислоты.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 20 г/дм³, готовят перед употреблением.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195—77.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, 30 %-ный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 200 г/дм³. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Калий йоднокислый свежеприготовленный раствор 50 г/дм³: 25 г йоднокислого калия растворяют в смеси 200 см³ воды и 100 см³ воды и 100 см³ азотной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82 в виде стружки или калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Если поверхность металла покрыта окисной пленкой, то ее очищают: 2—3 г марганца помещают в стакан вместимостью 250 см³ и несколько раз перемешивают после добавления 100 см³ воды и 60 см³ смеси кислот. Через несколько минут, когда поверхность металла станет блестящей, раствор сливают, стружку промывают водой, дважды промывают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 90—100 °С в течение 2—3 мин и охлаждают в эксикаторе.

Стандартные растворы марганца

Раствор А: 1 г марганца помещают в высокий стакан вместимостью 400 см³, приливают примерно 50 см³ воды и 20 см³ раствора серной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор осторожно кипятят в течение 2—3 мин, потом охлаждают до комнатной температуры. Крышку ополаскивают водой, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают или

2,8776 г марганцовокислого калия помещают в высокий стакан вместимостью 600 см³, приливают примерно 200 см³ воды и 20 см³ раствора серной кислоты, затем растворяют при нагревании. К раствору добавляют сернистокислый натрий или по каплям раствор перекиси водорода до обесцвечивания раствора, затем избыток восстановителя удаляют осторожным кипячением. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 0,001 г марганца.

Раствор Б: 100 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г марганца.

Раствор В: 10 см³ раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают, готовят перед употреблением.

1 см³ раствора В содержит 0,00001 г марганца.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску пробы массой 1 г помещают в серебряную или никелевую чашку или тефлоновый стакан, приливают примерно 5 см³ воды, затем при постоянном охлаждении небольшими порциями 20 см³ раствора гидроокиси натрия. В процессе растворения чашку или стакан накрывают крышкой. После прекращения бурной реакции раствор осторожно нагревают до полного растворения. По растворении пробы крышку и стенки чашки или стакана ополаскивают примерно 20 см³ воды, раствор упаривают почти до сиропообразного состояния, остаток при нагревании растворяют в 30 см³ воды, охлаждают, затем переносят в низкий стакан вмести-

мостью 400 см³, содержащий 20 см³ раствора серной кислоты и 5 см³ азотной кислоты, перемешивают. К раствору добавляют 20 см³ воды, 5—6 капель азотистокислого натрия, нагревают и кипятят в течение 5 мин, охлаждают, растворяют при нагревании в 60 см³ воды и затем приливают 5 см³ азотной кислоты.

Полученный раствор, если он непрозрачный, фильтруют через фильтр средней плотности в стакан вместимостью 250 см³. Осадок на фильтре 6—8 раз промывают горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при температуре 500—600 °С. После охлаждения к остатку добавляют 4—6 капель раствора серной кислоты, 5—10 см³ раствора фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту до просветления раствора. Содержимое тигля выпаривают досуха, затем прокаливают при температуре 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, добавляют несколько капель раствора серной кислоты и примерно 5 см³ горячей воды. Остаток растворяют при нагревании и раствор присоединяют к фильтрату. Если раствор содержит нерастворимый остаток, то его фильтруют через плотный фильтр небольшого размера в стакан с фильтратом, фильтр 3—4 раза промывают водой.

При массовой доле марганца до 0,05 % полученный раствор упаривают до объема примерно 65 см³ и добавляют 5 см³ фосфорной кислоты.

При массовой доле марганца свыше 0,05 % раствор охлаждают и в зависимости от содержания марганца переносят в мерную колбу вместимостью в соответствии с табл. 1, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Объем мерной колбы, см³	Объем аликвотной части раствора, см³	Объем раствора серной кислоты, см³
От 0,001 до 0,05 включ.	—	Весь раствор	—
Св. 0,05 » 0,4 »	100	25	5
» 0,4 » 1,0 »	250	25	10
» 1,0 » 2,0 »	250	10	10

В стакан вместимостью 250 см³ отбирают аликвотную часть раствора пробы и раствор серной кислоты в количествах, указанных в табл. 1, приливают 45 см³ азотной кислоты, 5 см³ фосфорной кислоты и при необходимости выпаривают или разбавляют водой до объема примерно 65 см³.

4.3.2. Затем раствор нагревают почти до кипения (90 °С), приливают 10 см³ раствора йоднокислого калия, кипятят при умеренном нагревании до появления фиолетовой окраски, затем еще 5 мин

и далее выдерживают раствор при температуре 90 °С в течение 15—20 мин. Объем поддерживают постоянным водой, не содержащей восстановителей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, предварительно ополоснув водой, не содержащей восстановителей, этой же водой доливают раствор до метки и перемешивают.

4.3.3. Измеряют оптическую плотность растворов пробы и контрольного опыта при длине волны 525 нм. Раствором сравнения служит вода. При наличии окрашенных ионов к части оставшегося раствора пробы и раствору контрольного опыта прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до обесцвечивания растворов и еще одну каплю в избыток и измерение оптической плотности повторяют.

Из полученных значений оптической плотности цветных растворов считают значения оптической плотности обесцвеченных растворов и по полученным результатам определяют массу марганца по градуировочному графику.

4.3.4. Для построения градуировочного графика при массовой доле марганца до 0,05 % в три из семи стаканов вместимостью 250 см³ отмеряют 1,0; 2,5 и 5,0 см³ стандартного раствора В и в три — 1,0; 2,5 и 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00001; 0,000025; 0,00005; 0,0001; 0,00025; 0,0005 г марганца.

При массовой доле марганца свыше 0,05 % в шесть из семи стаканов вместимостью 250 см³ отмеряют 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,001 г марганца.

Во все стаканы добавляют по 10 см³ раствора серной кислоты, по 5 см³ азотной кислоты, по 5 см³ фосфорной кислоты и воду до объема примерно 65 см³. Растворы нагревают почти до кипячения (90 °С) и далее поступают согласно п. 4.3.2.

Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 525 нм. Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора марганца.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю марганца (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(m - m_2) \cdot V}{m_1 \cdot V_1} \cdot 100,$$

где m — масса марганца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

V — объем раствора пробы, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора пробы, см^3;

m_1 — масса навески пробы, г.

4.4.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,001 до 0,005 включ.	0,0005
Св. 0,005 » 0,01 »	0,001
» 0,01 » 0,05 »	0,002
» 0,05 » 0,1 »	0,005
» 0,1 » 0,25 »	0,01
» 0,25 » 0,5 »	0,02
» 0,5 » 1,0 »	0,05
» 1,0 » 2,0 »	0,07

Разд. 3, 4. (Измененная редакция, Изм. № 1).

gost.e-ecolog.ru