ГОСТ 13047.18—81

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.24:546.711.06:006.354 Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ

Методы определения марганца

Nickel.
Methods for the determination of manganese

ОКСТУ 1709

ГОСТ
13047.18—81*

Взамен
ГОСТ 13047.18—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 21 декабря 1981 г. № 5514 срок введения установлен с 01.01.82

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения марганца в никеле при массовой доле его от 0,0005 до 0,3 %.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2252—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13047.1—81. Контроль точности результатов анализа осуществляют по ГСО или методом добавок.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2. МЕТОД ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного в кислой среде йоднокислым калием и измерении оптической плотности окрашенного в фиолетовый цвет раствора при длине волны 530 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр со всеми принадлежностями.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, растворы 1:1, 1:4 и 1:100.

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, раствор 400 г/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 18704—78, насыщенный раствор: 60 г борной кислоты растворяют в 1000 см^3 горячей воды и после растворения охлаждают.

Смесь кислот: 100 см^3 фтористоводородной кислоты смешивают с 900 см^3 раствора борной кислоты. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

Железо металлическое порошок по ГОСТ 9849—86.

Железо азотнокислое, раствор: 1,0 г железа растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты 1:1. Раствор доливают водой до 100 см^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и раствор 1:19.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 30 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6—09—5360—87, раствор 1 г/дм^3 в спирте.

Издание официальное Перепечатка воспрещена

★

* *Переиздание (июль 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в июле 1986 г. (ИУС 10—86)*

© Издательство стандартов, 1981
© ИПК Издательство стандартов, 1999

Калий йоднокислый.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 20 г/дм^3.

Вода дистиллированная, не содержащая восстановительных веществ: к 1000 см^3 воды добавляют 10 см^3 раствора серной кислоты, нагревают до кипения, добавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят в течение 10 мин и затем охлаждают.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—90.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 1,0000 г марганца растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, кипячением удаляют окислы азота, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 1 мг марганца.

Раствор Б: 250 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,25 мг марганца.

Раствор В: 50 см^3 раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, добавляют 2 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит 0,025 мг марганца.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. Проведение анализа

2.3.1. При массовой доле в никеле марганца от 0,0005 до 0,001 % навеску никеля массой 5 г или при массовой доле марганца от 0,001 до 0,005 % навеску никеля массой 3 г помещают в высокий стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют в 50 или 30 см^3 раствора азотной кислоты 1:1.

Раствор кипятят до удаления окислов азота и упаривают до половины, затем разбавляют до 50—70 см^3 водой, приливают 3 см^3 раствора азотнокислого железа, 5 см^3 раствора перекиси водорода, нагревают до 70 °С и прибавляют аммиак до полного перехода никеля в растворимый комплекс. Раствор с осадком, содержащим гидроокись железа вместе с гидратированной двуокисью марганца, выдерживают в течение 20 мин в теплом месте. Скоагулированный осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и тщательно промывают горячим раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 15 см^3 горячего раствора азотной кислоты 1:4, одновременно добавляя 10—15 капель раствора перекиси водорода в стакан, в котором проводилось осаждение, и фильтр промывают горячим раствором азотной кислоты 1:100. Раствор кипятят до удаления перекиси водорода и затем выпаривают до 20 см^3. Прибавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, 5 см^3 ортофосфорной кислоты, несколько стеклянных шариков и раствор нагревают до кипения. Затем осторожно добавляют 0,4 г йоднокислого калия, раствор кипятят 5 мин и выдерживают его 15 мин на водяной бане при температуре 80—90 °С. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 530 нм. Раствором сравнения служит часть того же окрашенного раствора пробы, в которой семивалентный марганец восстанавливают до двухвалентного прибавлением 1—2 капель раствора азотистокислого натрия.

Массу марганца находят по градуировочному графику.

2.3.2. При массовой доле в никеле кремния до 0,05 %, при массовой доле марганца от 0,005 до 0,1 % навеску никеля массой 1 г или 0,5 г при массовой доле марганца свыше 0,1 % помещают в высокий стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют в 15 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и 5 см^3 ортофосфорной кислоты. После удаления окислов азота кипячением раствор разбавляют водой до 40—50 см^3, добавляют несколько стеклянных шариков и нагревают до кипения. Добавляют 0,3—0,4 г йоднокислого калия и раствор кипятят 5 мин, затем выдерживают в течение 15 мин на водяной бане при температуре 80—90 °С. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность окрашенного раствора, как указано в п. 2.3.1.

2.3.3. При массовой доле кремния в никеле свыше 0,05 % навеску никеля массой 1 г (при массовой доле марганца до 0,1 %) или 0,5 г (при массовой доле марганца свыше 0,1 %) помещают в стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют в 15 см^3 смеси кислот, 15 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и 5 см^3 ортофосфорной кислоты. Сначала растворяют в холодном состоянии, нагревают и кипячением удаляют окислы азота; затем разбавляют водой до объема 40—50 см^3, добавляют несколько стеклянных шариков и далее поступают по п. 2.3.2.

2.3.4. *Построение градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,0005 до 0,005 %*

В пять из шести стаканов вместимостью по 250 см^3 отбирают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 см^3

стандартного раствора В, что соответствует 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 и 0,15 мг марганца, во все стаканы наливают по 3 см^3 раствора азотнокислого железа, по 5 см^3 раствора перекиси водорода, разбавляют водой до объема 50 см^3, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина, нагревают до температуры 70 °С и прибавляют аммиак до розовой окраски и 5 см^3 в избыток. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте и далее проводят анализ, как указано в п. 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий марганец. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям марганца строят градуировочный график.

2.3.5. *Построение градуировочного графика при массовой доле марганца свыше 0,005 %*

В девять из десяти стаканов вместимостью по 250 см^3 отбирают 2,0 и 4,0 см^3 стандартного раствора В и 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,050; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0; 1,25; 1,50 и 1,75 мг марганца, во все стаканы добавляют по 15 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 и 5 см^3 ортофосфорной кислоты (и 15 см^3 смеси кислот в случае содержания кремния в пробе), разбавляют водой до 50—60 см^3, добавляют несколько стеклянных шариков и раствор нагревают до кипения, добавляют 0,3—0,4 г йоднокислого калия и далее анализ проводят, как указано в п. 2.3.2.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий марганец. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым концентрациям марганца строят градуировочный график.

2.3.4, 2.3.5. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 100,$$

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

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

m — масса навески никеля, г.

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

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,0005 до 0,0008	0,0002
Св. 0,0008 » 0,002	0,0003
» 0,002 » 0,005	0,0005
» 0,005 » 0,010	0,001
» 0,010 » 0,025	0,002
» 0,025 » 0,05	0,004
» 0,05 » 0,1	0,006
» 0,1 » 0,3	0,01

3. МЕТОД АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении никеля в азотной кислоте или в присутствии кремния в азотной и фтористоводородной кислотах, или на растворении осадка в азотной кислоте после выделения марганца осаждением с гидроокисью железа и измерении атомной абсорбции марганца в пламени ацетилен—воздух при длине волны 279,5 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями.

Источник излучения для марганца.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, растворы 1:1, 1:4 и 1:100.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78, раствор 400 г/дм^3.

Кислота хлорная, плотностью 1,50 г/см^3, раствор 1:1.

Железо металлическое порошок по ГОСТ 9849—86 с массовой долей марганца менее 0,0001 %.

Железо азотнокислое, раствор: 1,0 г железа растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты 1:1.Раствор доливают водой до 150 см^3.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79 и раствор 1:19.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 30 г/дм^3.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—87.

Фенолфталеин (индикатор) по ТУ 6—09—5360—87, раствор 10 г/дм^3 в спирте.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—90.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 1,0000 г марганца растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, кипячением удаляют окислы азота, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 1 мг марганца.

Раствор Б: 100 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, добавляют 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

Раствор В: 25 см^3 раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 3 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см^3 раствора В содержит 0,025 мг марганца.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. При массовой доле в никеле марганца от 0,0005 до 0,001 % навеску никеля массой 5 г или при массовой доле марганца от 0,001 до 0,005 % навеску никеля массой 3 г помещают в высокий стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют соответственно в 50 или 30 см^3 раствора азотной кислоты 1:1.

Раствор кипятят до удаления окислов азота, выпаривают до половины, затем разбавляют до 50—70 см^3 водой, приливают 3 см^3 раствора азотнокислого железа, 5 см^3 раствора перекиси водорода, нагревают до 70 °С и проводят осаждение марганца с гидроокисью железа и прибавляют аммиак до полного перехода никеля в растворимый комплекс. Раствор с осадком, содержащим гидроокись железа вместе с гидратированной двуокисью марганца, выдерживают в теплом месте в течение 20 мин. Скоагулированный осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности и тщательно промывают горячим раствором аммиака. Осадок на фильтре растворяют в 15 см^3 горячего раствора азотной кислоты 1:4, одновременно добавляют 10—15 капель раствора перекиси водорода в стакан, в котором проводилось осаждение, а фильтр промывают горячим раствором азотной кислоты 1:100. Раствор кипятят до удаления перекиси водорода, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, прибавляют 3 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию марганца в анализируемом растворе параллельно с растворами для построения градуировочного графика и растворами контрольного опыта в пламени ацетилен—воздух при длине волны 279,5 нм.

Концентрацию марганца находят по градуировочному графику.

3.3.2. При определении массовой доли марганца свыше 0,005 до 0,3 % навеску никеля массой, указанной в табл. 2, помещают в стакан вместимостью 250 см^3 и растворяют в 15 или 10 см^3 раствора азотной кислоты 1:1.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Масса навески никеля, г	Объем раствора азотной кислоты 1:1, см^3	Объем аликвотной части анализируемого раствора, см^3
От 0,005 до 0,05	1	15	Весь
Св. 0,05 » 0,10	0,5	10	То же
» 0,10 » 0,3	0,5	10	25

Удаляют окислы азота кипячением, затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. При массовой доле марганца свыше 0,1 % переносят 25 см^3 этого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют

5 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 3.3.1.

3.3.3. При массовой доле в никеле свыше 0,05 % кремния, навеску никеля массой, указанной в табл. 2, помещают в платиновую чашку и растворяют в 5 см^3 раствора фтористоводородной кислоты и 15 см^3 раствора азотной кислоты 1:1. После растворения добавляют 10 см^3 раствора хлорной кислоты и выпаривают до выделения белых паров хлорной кислоты. После охлаждения добавляют 30 см^3 воды, растворяют соли и раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Прибавляют 5 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. Далее анализ проводят в зависимости от массовой доли марганца, как указано в п. 3.3.2.

3.3.4. Для построения градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,0005 до 0,005 % в пять из шести стаканов вместимостью по 250 см^3 помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0 см^3 стандартного раствора В, что соответствует 0,025; 0,050; 0,075; 0,10 и 0,15 мг марганца, во все стаканы наливают по 3 см^3 раствора азотнокислого железа, по 5 см^3 раствора перекиси водорода, разбавляют водой до объема 50 см^3, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и проводят осаждение марганца с гидроокисью железа, как указано в пп. 2.3.4 и 2.3.1.

После растворения осадка и удаления перекиси водорода кипячением раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, прибавляют 3 см^3 раствора азотной кислоты 1:1, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию марганца непосредственно перед и после измерения абсорбции марганца в анализируемом растворе пробы.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим массовым концентрациям марганца строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.5. Для построения градуировочного графика при массовой доле марганца свыше 0,005 % в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см^3 помещают 2,0 и 4,0 см^3 стандартного раствора В и 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0,050; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 и 0,5 мг марганца, во все колбы доливают по 5 см^3 раствора азотной кислоты 1:1 (и 5 см^3 раствора хлорной кислоты в пробах с содержанием кремния), доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 3.3.1.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C_1 — концентрация марганца в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

C_2 — концентрация марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см^3;

V — объем конечного анализируемого раствора, см^3;

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

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

Редактор *М.И. Максимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *Т.И. Кононенко*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 29.07.99. Подписано в печать 24.08.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,70.
Тираж 132 экз. С 3542. Зак. 688.

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