МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения марганца

Издание официальное

БЗ 3—99/39

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственными техническими комитетами по стандартизации МТК 501 «Никель» и МТК 502 «Кобальт», АО «Институт Гипроникель»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 21 от 30 мая 2002 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 17 сентября 2002 г. № 334-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 13047.21—2002 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 июля 2003 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 13047.18—81, ГОСТ 741.7—80

© ИПК Издательство стандартов, 2002

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования и требования безопасности 1
4 Спектрофотометрический метод 1
4.1 Метод анализа 1
4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы 2
4.3 Подготовка к анализу 2
4.4 Проведение анализа 2
4.5 Обработка результатов анализа 3
4.6 Контроль точности анализа 3
5 Атомно-абсорбционный метод 4
5.1 Метод анализа 4
5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы 4
5.3 Подготовка к анализу 4
5.4 Проведение анализа 5
5.5 Обработка результатов анализа 5
5.6 Контроль точности анализа 6
Приложение А Библиография 6

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

НИКЕЛЬ. КОБАЛЬТ

Методы определения марганца

Nickel. Cobalt.
Methods for determination of manganese

Дата введения 2003—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический и атомно-абсорбционный методы определения марганца при массовой доле от 0,0003 % до 0,30 % в первичном никеле по ГОСТ 849, никелевом порошке по ГОСТ 9722 и кобальте по ГОСТ 123.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 123—98 Кобальт. Технические условия
ГОСТ 849—97 Никель первичный. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия
ГОСТ 4109—79 Бром. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия
ГОСТ 9722—97 Порошок никелевый. Технические условия
ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 13047.1—2002 Никель. Кобальт. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 14261—77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 24147—80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

3 Общие требования и требования безопасности

Общие требования к методам анализа и требования безопасности при выполнении работ — по ГОСТ 13047.1.

4 Спектрофотометрический метод

4.1 Метод анализа

Метод основан на измерении светопоглощения при длине волны 530 нм раствора марганца (VII) после предварительного выделения марганца на гидроксиде железа из аммиачной среды. Для окисления марганца (II) до марганца (VII) применяют йоднокислый калий.

Издание официальное

4.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр, обеспечивающий проведение измерений в диапазоне длин волн 500—540 нм.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, при необходимости очищенная перегонкой, или по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1, 1:9 и 1:19.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, при необходимости по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная 1:1.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, при необходимости по ГОСТ 24147, разбавленный 1:19.

Бром по ГОСТ 4109, разбавленный 1:19 (бромная вода).

Калий йоднокислый мета (периодат) по [1].

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 или стандарт-титр по [2].

Железо карбонильное по [3] или другое, содержащее не менее 99,9 % основного вещества.

Раствор железа массовой концентрации 0,01 г/см^3: в стакан вместимостью 600 см^3 помещают навеску железа массой 10,000 г, приливают 150—200 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, порциями по 20—25 см^3, затем добавляют 20—30 см^3 соляной кислоты, растворяют при нагревании, выпаривают раствор до объема 20—30 см^3, охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой.

Допускается для приготовления раствора железа использовать другие вещества, обеспечивающие установленное значение контрольного опыта.

Раствор для разбавления: в колбу вместимостью 2000 см^3 помещают 1000 см^3 воды, 10 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, добавляют 0,40 г йоднокислого калия, нагревают, кипятят в течение 10—15 мин и охлаждают.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Фильтры обеззоленные по [4] или другие средней плотности.

Марганец по ГОСТ 6008, электролитический, с очищенной от оксидов поверхностью: в стакан вместимостью 250 см^3 помещают 2—3 г марганца, приливают 50 см^3 воды, 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, перемешивают в течение 3—5 мин до получения блестящей поверхности металла, раствор сливают, промывают металл декантацией водой 5—6 раз, затем 10 см^3 этилового спирта и сушат при температуре 95—105 °С в течение 5—10 мин.

Растворы марганца известной концентрации.

Раствор А массовой концентрации марганца 0,001 г/см^3 из марганца: навеску марганца массой 1,0000 г помещают в стакан вместимостью 250 см^3, приливают 20—30 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, растворяют при нагревании, кипятят 5—10 мин, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, охлаждают и доливают до метки водой.

Раствор А массовой концентрации марганца 0,001 г/см^3 из марганцовокислого калия: навеску марганцовокислого калия массой 2,2765 г помещают в стакан вместимостью 400 или 600 см^3, растворяют в 250—300 см^3 воды, приливают соляную кислоту, разбавленную 1:1, до обесцвечивания раствора и 20 см^3 избыток, раствор выпаривают до объема 10—15 см^3, приливают 40 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят, охлаждают, переводят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доливают до метки водой.

Раствор Б массовой концентрации марганца 0,0001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора А и доливают до метки водой.

Раствор В массовой концентрации марганца 0,00001 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 10 см^3 раствора Б и доливают до метки водой.

4.3 Подготовка к анализу

Для градуировочного графика в стаканы вместимостью 100 см^3 отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см^3 раствора В, вводят 5,0 см^3 раствора железа, 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и далее поступают, как указано в 4.4.2.

Масса марганца в растворах для градуировочного графика составляет 0,000005; 0,000010; 0,000020; 0,000040; 0,000060; 0,000080 г.

По значениям светопоглощения растворов и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график с учетом значения светопоглощения раствора, подготовленного без введения раствора марганца.

4.4 Проведение анализа

4.4.1 В стакан вместимостью 250 или 400 см^3 помещают навеску пробы массой в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 — Условия подготовки раствора пробы

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора пробы, см^3
От 0,0003 до 0,0020 включ.	3,000	Весь раствор
Св. 0,002 » 0,010 »	3,000	20
» 0,01 » 0,04 »	3,000	5
» 0,04 » 0,15 »	1,000	5
» 0,15 » 0,30 »	0,500	5

Навеску пробы растворяют при нагревании в 20—40 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят, охлаждают, доливают объем раствора водой до 100—150 см^3 и вводят 5,0 см^3 раствора железа.

Далее к раствору приливают: при анализе никеля — 5 см^3 пероксида водорода, при анализе кобальта — 10 см^3 бромной воды.

Раствор нагревают до температуры 60—70 °С, приливают 5—10 см^3 аммиака и вливают раствор при перемешивании в стакан вместимостью 400 или 600 см^3, в который предварительно помещают 100 см^3 аммиака. Стакан, в котором проводилось разложение, обмывают 3—4 раза горячим раствором аммиака, разбавленного 1:19. Раствор с осадком выдерживают в теплом месте 20—30 мин, фильтруют через фильтр (красная или белая лента), промывают 5—6 раз горячим аммиаком, разбавленным 1:19.

Осадок на фильтре растворяют в стакане, в котором проводилось осаждение, приливая 20 см^3 нагретой до кипения азотной кислоты, разбавленной 1:1, с добавлением 2 см^3 пероксида водорода. Фильтр промывают горячей азотной кислотой, разбавленной 1:9.

При анализе кобальта с использованием навески массой 3,000 г проводят повторное осаждение. Объем фильтрата доливают водой до 100—150 см^3, приливают 10 см^3 бромной воды и далее поступают, как указано выше.

При определении массовой доли марганца не более 0,0020 % раствор переводят в стакан вместимостью 100 см^3. При определении массовой доли марганца свыше 0,0020 % раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают до метки водой и отбирают в стакан вместимостью 100 см^3 аликвотную часть объемом в соответствии с таблицей 1.

4.4.2 Раствор выпаривают до объема 5—10 см^3, приливают 10 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, 5 см^3 ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения, прибавляют 0,40 г йоднокислого калия и кипятят 2—3 мин.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают раствором для разбавления до 35—40 см^3, выдерживают на кипящей водяной бане 15—20 мин, охлаждают и доливают до метки раствором для разбавления.

Измеряют светопоглощение раствора на спектрофотометре при длине волны 530 нм или на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн 500—540 нм, используя воду в качестве раствора сравнения.

Массу марганца в растворе пробы находят по градуировочному графику.

4.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю марганца в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{(M_x - M_к)}{M} K\,100, \qquad (1)$$

где M_x — масса марганца в растворе пробы, г;

$M_к$ — масса марганца в растворе контрольного опыта, г;

M — масса навески пробы, г;

K — коэффициент разбавления раствора пробы.

4.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Нормативы контроля и погрешность метода анализа

В процентах

Массовая доля марганца	Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений d_2	Допускаемые расхождения результатов трех параллельных определений d_3	Допускаемые расхождения двух результатов анализа D	Погрешность метода анализа Δ
0,00030	0,00005	0,00006	0,00010	0,00007
0,00050	0,00007	0,00008	0,00014	0,00010
0,00100	0,00015	0,00018	0,00030	0,00021
0,0030	0,0004	0,0005	0,0008	0,0006
0,0050	0,0007	0,0008	0,0014	0,0010
0,0100	0,0010	0,0012	0,0020	0,0014
0,030	0,003	0,004	0,006	0,004
0,050	0,004	0,005	0,008	0,006
0,100	0,007	0,008	0,014	0,010
0,300	0,015	0,018	0,030	0,021

5 Атомно-абсорбционный метод

5.1 Метод анализа

Метод основан на измерении поглощения при длине волны 279,5 нм резонансного излучения атомами марганца, образующимися в результате атомизации при введении раствора пробы в пламя ацетилен-воздух.

5.2 Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр, обеспечивающий проведение измерений в пламени ацетилен-воздух.

Лампа с полым катодом для возбуждения спектральной линии марганца.

Ацетилен газообразный по ГОСТ 5457.

Фильтры обеззоленные по [4] или другие средней плотности.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, при необходимости очищенная перегонкой, или по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1, 1:9 и 1:19.

Порошок никелевый по ГОСТ 9722 или стандартный образец состава никеля с установленной массовой долей марганца не более 0,0003 %.

Кобальт по ГОСТ 123 или стандартный образец состава кобальта с установленной массовой долей марганца не более 0,0003 %.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 или стандарт-титр по [2].

Марганец металлический по ГОСТ 6008, электролитический, с очищенной от оксидов поверхностью, как указано в 4.2.

Растворы марганца известной концентрации.

Раствор А массовой концентрации марганца 0,001 г/см^3 готовят, как указано в 4.2.

Раствор Б массовой концентрации марганца 0,0001 г/см^3 готовят, как указано в 4.2.

Раствор В массовой концентрации марганца 0,00002 г/см^3: в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают 20 см^3 раствора Б и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19.

5.3 Подготовка к анализу

5.3.1 Для градуировочного графика 1 при определении массовых долей марганца не более 0,0020 % в стаканы вместимостью 250 см^3 помещают навески массой 5,000 г проб никелевого порошка или кобальта или стандартного образца состава никеля или кобальта с установленной массовой долей марганца. Число навесок должно соответствовать числу точек градуировочного графика, включая контрольный опыт. Навески растворяют при нагревании в 50—60 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, кипятят 2—3 мин. При использовании никелевого порошка растворы фильтруют через фильтры (красная или белая лента), предварительно промытые 2—3 раза азотной кислотой, разбавленной 1:9, и промывают фильтры 2—3 раза горячей водой. Растворы выпаривают до объема 30—40 см^3, приливают 50—60 см^3 воды, нагревают до кипения, охлаждают, переводят в мерные колбы вместимостью 100 см^3.

В колбы отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 раствора В, в колбу с раствором контрольного опыта раствор марганца не вводят, доливают до метки водой и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса марганца в растворах для градуировки составляет 0,00001; 0,00002; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,00010 г.

5.3.2 Для градуировочного графика 2 при определении массовых долей марганца свыше 0,0020 в стаканы или колбы вместимостью 250 см^3 помещают навески массой 1,000 г проб никелевого порошка или кобальта или стандартного образца состава никеля или кобальта с установленной массовой долей марганца. Число навесок должно соответствовать числу точек градуировочного графика, включая контрольный опыт. Навески растворяют в 15—20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, как указано в 5.3.1, выпаривают до объема 5—7 см^3, переводят в мерные колбы вместимостью 100 см^3. В колбы отбирают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см^3 раствора В, в колбу с раствором контрольного опыта раствор марганца не вводят, доливают до метки водой и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса марганца в растворах для градуировки составляет 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020 г.

5.3.3 Для градуировочного графика 3 при определении массовых долей марганца свыше 0,02 % до 0,10 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают по 25 см^3 раствора контрольного опыта, подготовленного, как указано в 5.3.2, вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 раствора Б, в одну из колб с раствором контрольного опыта раствор марганца не вводят, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19, и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса марганца в растворах для градуировки составляет 0,00005; 0,00010; 0,00015; 0,00020; 0,00030 г.

5.3.4 Для градуировочного графика 4 при определении массовых долей марганца свыше 0,10 % в мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают по 10 см^3 раствора контрольного опыта, подготовленного, как указано в 5.3.2, вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 см^3 раствора Б, в одну из колб с раствором контрольного опыта раствор марганца не вводят, доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19, и измеряют абсорбцию, как указано в 5.4.

Масса марганца в растворах для градуировки указана в 5.3.3.

5.4 Проведение анализа

В стакан вместимостью 250 см^3 помещают навеску пробы массой в соответствии с таблицей 3.

Таблица 3 — Условия подготовки раствора пробы

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора пробы, см^3	Номер градуировочного графика
От 0,0003 до 0,0020 включ.	5,000	Весь раствор	1
Св. 0,002 » 0,020 »	1,000	То же	2
» 0,02 » 0,10 »	1,000	25	3
» 0,10 » 0,30 »	1,000	10	4

Пробу массой 5,000 г растворяют при нагревании в 50—60 см^3, массой 1,000 г — в 15—20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, выпаривают соответственно до объема 15—20 или 5—7 см^3, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, охлаждают и доливают до метки водой.

При массовой доле марганца свыше 0,020 % в мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 3 и доливают до метки азотной кислотой, разбавленной 1:19.

Измеряют абсорбцию раствора пробы и соответствующих растворов для градуировки при длине волны 279,5 нм, ширине щели не более 1,0 нм не менее двух раз, последовательно вводя их в пламя, промывают систему водой, проверяют нулевую точку и стабильность градуировочного графика. Для проверки нулевой точки используют раствор соответствующего контрольного опыта, подготовленный, как указано в 5.3.

По значениям абсорбции растворов для градуировки и соответствующим им массам марганца строят градуировочные графики.

Массу марганца в растворе пробы находят по градуировочному графику в соответствии с таблицей 3.

5.5 Обработка результатов анализа

Массовую долю марганца в пробе X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{M_1 K}{M} 100, \qquad (2)$$

где M_x — масса марганца в растворе пробы, г;
K — коэффициент разбавления раствора пробы;
M — масса навески пробы, г.

5.6 Контроль точности анализа

Контроль метрологических характеристик результатов анализа проводят по ГОСТ 13047.1.

Нормативы контроля и погрешность метода анализа приведены в таблице 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-02-364—83 Калий йоднокислый мета (периодат калия)
[2] ТУ 6-09-2540—87 Калий марганцовокислый. Стандарт-титр
[3] ТУ 6-09-05808009-262—92* Железо карбонильное ос. ч. 13-2, ос. ч. 6-2
[4] ТУ 6-09-1678—95* Фильтры обеззоленные (красная, белая и синяя ленты)

* Действует на территории Российской Федерации.

УДК 669.24/.25:543.06:006.354 МКС 77.120.40 В59 ОКСТУ 1732

Ключевые слова: никель, кобальт, марганец, химический анализ, средства измерений, раствор, реактив, проба, массовая доля, градуировочный график, результат анализа, погрешность, нормативы контроля

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 01.11.2002. Подписано в печать 22.11.2002. Усл. печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,83.
Тираж 257 экз. С 8626. Зак. 1045.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
http://www.standards.ru e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru