ГОСТ 851.6—93

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАГНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

Методы определения марганца

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Украинским научно-исследовательским и проектным институтом титана

ВНЕСЕН Госстандартом Украины

2 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 3 от 17 февраля 1993 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Белстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Туркменглавгосинспекция
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 20 февраля 1996 г. № 77 межгосударственный стандарт ГОСТ 851.6—93 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1997 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 851.6—87

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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

Группа В59

ГОСТ 851.6—93

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

МАГНИЙ ПЕРВИЧНЫЙ

Методы определения марганца

Primary magnesium. Methods for determination of manganese

МКС 77.120.20
ОКСТУ 1709

Дата введения 1997—01—01

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле марганца от 0,001 до 0,10 %) и атомно-абсорбционные (при массовой доле марганца от 0,0005 до 0,050 %) методы определения марганца в первичном магнии.

При возникновении разногласий анализ проводят фотометрическим методом.

1 Общие требования

1.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086.

1.2 Массовую долю марганца определяют из двух параллельных навесок.

1.3 При построении градуировочного графика каждую точку строят по среднему арифметическому результату трех определений оптической плотности или атомной абсорбции.

1.4 Допускаемые расхождения результатов анализа одной и той же пробы, полученных двумя методами, рассчитывают по ГОСТ 25086.

1.5 При оформлении результатов анализа делают ссылку на данный стандарт, указывают метод и результаты контроля точности.

2 Фотометрический метод определения марганца

2.1 Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного с последующим измерением оптической плотности раствора.

2.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или колориметр фотоэлектрический.

Кислота азотная — по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

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

Кислота ортофосфорная — по ГОСТ 6552, разбавленная 1:1.

Калий йоднокислый — по ТУ 6—09—02—364.

Водорода перекись — по ГОСТ 10929, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм^3.

Марганец металлический марки Мп00 — по ГОСТ 6008.

Калий марганцевокислый, стандарт — титр — по ТУ 6—09—2540, раствор с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3.

Государственные стандартные образцы, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.315.

Стандартные растворы марганца:

Раствор А: раствор марганцевокислого калия с молярной концентрацией 0,002 моль/дм^3, приготовленный из стандарта-титра.

Издание официальное

1 см³ раствора А содержит 1,1 мг марганца.

Раствор Б: 9,1 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора серной кислоты, и по каплям раствор перекиси водорода при непрерывном перемешивании до обесцвечивания раствора. Раствор кипятят до устранения избытка перекиси водорода, охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до метки и перемешивают; годен к применению в течение 6 месяцев.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

Раствор В: 1,0 г марганца растворяют в 50 см³ раствора азотной кислоты. После удаления оксидов азота при кипячении раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 1 мг марганца.

Раствор Г: 10 см³ раствора В помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают; годен к применению в течение 6 месяцев.

1 см³ раствора Г содержит 0,1 мг марганца.

Раствор Д: 20 см³ раствора Б или Г помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

1 см³ раствора Д содержит 0,02 мг марганца.

Вода, не содержащая восстановителей: к 1000 см³ дистиллированной воды добавляют 10 см³ раствора серной кислоты и доводят до кипения. Добавляют 0,1 г йоднокислого калия и кипятят 10 мин.

2.3 Проведение анализа

2.3.1 Навеску массой 0,5 или 1,0 г (см. таблицу 1) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 15 см³ воды и небольшими порциями 25 см³ раствора серной кислоты. После окончания бурной реакции добавляют 5 см³ азотной кислоты и кипятят до полного растворения навески. Затем добавляют 20 см³ азотной кислоты, нагревают до кипения, в горячий раствор добавляют 2 см³ раствора ортофосфорной кислоты, 0,5 г йоднокислого калия и кипятят в течение 10 мин при слабом нагревании. Затем отключают электроплитку и оставляют на ней растворы на 20—30 мин, поддерживая объем 30 см³ добавлением воды.

Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доливают водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны от 560 до 540 нм. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Стандартный раствор
От 0,001 до 0,01	1,0	Д
» 0,005 » 0,05	1,0	Б или Г
» 0,010 » 0,10	0,5	Б или Г

2.3.2 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика в шесть из семи конических колб вместимостью 250 см³ помещают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, Г или Д (см. таблицу 1), что соответствует 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,50 мг марганца (для стандартных растворов Б и Г) или 0,01; 0,02; 0,04; 0,08; 0,10 мг марганца (для стандартного раствора Д).

Раствор седьмой колбы является раствором контрольного опыта. Во все колбы доливают 40 см³ воды, 15 см³ раствора серной кислоты, 25 см³ азотной кислоты, нагревают до кипения, добавляют 2 см³ раствора ортофосфорной кислоты и далее поступают, как указано в 2.3.1.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график в соответствии с ГОСТ 25086.

2.4 Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \qquad (1)$$

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

m — масса навески, г.

2.4.2 Нормы точности результатов анализа

Значения характеристик погрешности определений: допускаемые расхождения результатов параллельных определений (d_2 — показатель сходимости) и результатов анализа одной и той же пробы, полученных в двух лабораториях или в одной, но в различных условиях (D — показатель воспроизводимости), и границы погрешности определений (Δ — показатель точности) при доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны в таблице 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Характеристика погрешности определений, %		
	d_2	D	Δ
От 0,001 до 0,003 включ.	0,0005	0,0008	0,0006
Св. 0,003 » 0,010 »	0,0010	0,0015	0,0012
» 0,010 » 0,030 »	0,0020	0,0030	0,0020
» 0,030 » 0,100 »	0,0030	0,0040	0,0030

2.4.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по государственному стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

Допускается проводить контроль точности по методу добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

Добавками является стандартный раствор Б, Г или Д.

3 Атомно-абсорбционный метод определения марганца при массовой доле от 0,0005 до 0,0025 %

3.1 Метод основан на измерении атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм в электротермическом режиме атомизации.

Определение проводят методом стандартных добавок.

3.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, оснащенный графитовым атомизатором, с источником возбуждения спектральной линии марганца.

Ацетилен — по ГОСТ 5457.

Кислота азотная — по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1.

Кислота соляная — по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1.

Марганец металлический марки Мп00 — по ГОСТ 6008.

Государственные стандартные образцы, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.315.

Вода бидистиллированная.

Стандартные растворы марганца:

Раствор А: 0,100 г марганца растворяют в 20 см^3 раствора азотной кислоты при нагревании. После прекращения выделения оксидов азота раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; годен к применению в течение 6 мес.

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

Раствор Б: 5 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 5 мкг марганца.

3.3 Проведение анализа

3.3.1 Навески пробы массой по 0,5 г помещают в шесть стаканов вместимостью 300 см^3, приливают 10 см^3 воды, 10 см^3 раствора соляной кислоты и ведут растворение вначале при комнатной температуре, а затем при нагревании на электроплите. После полного растворения навесок в каждый стакан добавляют по 3—4 капли азотной кислоты и кипятят в течение 1—2 мин. Растворы охлаждают до комнатной температуры и переводят в мерные колбы вместимостью 50 см^3.

В пять из шести мерных колб, с растворами пробы, добавляют 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует массовой концентрации добавленного марганца 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 $мкг/см^3$.

Растворы во всех колбах доливают водой до метки и перемешивают.

Для приготовления раствора контрольного опыта в стакан вместимостью 300 $см^3$ помещают 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ раствора соляной кислоты, нагревают до кипения, прибавляют 3—4 капли азотной кислоты и кипятят в течение 1—2 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Микрошприцем вводят в графитовую кювету последовательно раствор контрольного опыта, раствор пробы и в порядке возрастания концентрации марганца растворы, содержащие добавки стандартного раствора марганца. Измерение атомной абсорбции марганца проводят в режиме:

тип атомизации — электротермический;
ток лампы, мА — 7,5;
длина волны, нм — 279,5;
ширина щели прибора, нм — 0,4;
температура сушки I стадии, К — 353—393;
II стадии, К — 393—473;
время сушки I стадии, с — 5;
II стадии, с — 5;
температура озоления I стадии, К—473—773;
II стадии, К— 773—1273;
время озоления I стадии, с— 5;
II стадии, с — 5;
температура атомизации, К — 2873;
время атомизации, с — 5;

температура очистки, К — 2873;
время очистки, с — 2;
скорость аргона, $см^3/мин$ — 200.

На стадии атомизации подачу аргона прекращают.

Из значений атомной абсорбции растворов, содержащих добавки стандартного раствора марганца, вычитают значение атомной абсорбции раствора пробы. По полученным значениям разности атомной абсорбции и соответствующим им массовым концентрациям добавленного марганца в $мкг/см^3$ строят градуировочный график, по которому находят массовую концентрацию марганца в растворах контрольного опыта и пробы.

3.3.2 В том случае, когда прибор работает в автоматизированном режиме и проводится его градуировка, навески пробы массой по 0,5 г помещают в четыре стакана вместимостью 300 $см^3$, доливают 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ раствора соляной кислоты и далее проводят растворение, как указано в 3.3.1. Растворы переводят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$.

В три из четырех мерных колб с растворами пробы добавляют 0,5; 1,5; 2,5 $см^3$ стандартного раствора Б, что соответствует массовой концентрации добавленного марганца 0,05; 0,15; 0,25 $мкг/см^3$.

Растворы во всех колбах доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор контрольного опыта готовят, как указано в 3.3.1.

Микрошприцем вводят в графитовую кювету раствор пробы, затем в порядке возрастания концентрации марганца растворы, содержащие добавки стандартного раствора марганца, и проводят градуировку прибора. Измерение атомной абсорбции марганца проводят в режиме по 3.3.1.

Затем вводят в графитовую кювету растворы контрольного опыта и пробы и проводят измерение атомной абсорбции марганца в режиме по 3.3.1.

После каждых 4—5 измерений атомной абсорбции графитовую кювету очищают: микрошприцем вводят в нее воду и проводят процесс атомизации в режиме по 3.3.1.

3.4 Обработка результатов анализа

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

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot 100}{m}, \qquad (2)$$

где C — массовая концентрация марганца в растворе пробы, мкг/см^3;

C_0 — массовая концентрация марганца в растворе контрольного опыта, мкг/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

m — масса навески, г.

3.4.2 Нормы точности результатов анализа

Значение характеристик погрешности определений: допускаемые расхождения результатов параллельных определений (d_2 — показатель сходимости) и результатов анализа для одной и той же пробы, полученных в двух лабораториях или в одной, но в различных условиях (D — показатель воспроизводимости), и границы погрешности определений (Δ — показатель точности) при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ указаны в таблице 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Характеристика погрешности определений, %		
	d_2	D	Δ
От 0,0005 до 0,0015 включ.	0,0002	0,0003	0,0002
Св. 0,0015 » 0,0025 »	0,0005	0,0007	0,0006

3.4.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по государственному стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

4 Атомно-абсорбционный метод определения марганца при массовой доле от 0,002 до 0,05 %

4.1 Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции марганца в пламени ацетилен—воздух при длине волны 279,5 нм.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником возбуждения спектральной линии марганца.

Ацетилен — по ГОСТ 5457.

Кислота азотная — по ГОСТ 11125, разбавленная 1:1.

Кислота соляная — по ГОСТ 14261, разбавленная 1:1 и 1:99.

Марганец металлический марки Мп00 — по ГОСТ 6008.

Государственные стандартные образцы, изготовленные в соответствии с ГОСТ 8.315.

Стандартные растворы марганца:

Раствор А: готовят по 3.2.

Раствор Б: 10 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доливают водой до метки и перемешивают; готовят перед применением.

1 см^3 раствора Б содержит 0,01 мг марганца.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, доливают 10 см^3 воды, 10 см^3 раствора соляной кислоты (1:1) и далее проводят растворение, как указано в 3.3.1. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор контрольного опыта готовят, как указано в 3.3.1.

Растворы контрольного опыта и пробы распыляют в пламя ацетилен—воздух и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 279,5 нм.

Перед измерением проводят построение градуировочного графика или градуировку прибора, если он работает в автоматизированном режиме.

4.3.2 Построение градуировочных графиков

При массовой доле марганца от 0,002 до 0,010 % в пять из шести мерных колб вместимостью 50 см³ помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует массовой концентрации марганца 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мкг/см³. Раствор шестой колбы является раствором контрольного опыта.

При массовой доле марганца от 0,01 до 0,05 % в пять из шести мерных колб вместимостью 50 см³ помещают 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует массовой концентрации 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг/см³. Раствор шестой колбы является раствором контрольного опыта.

Растворы во всех колбах доливают раствором соляной кислоты (1:99) до метки, перемешивают, распыляют в пламя ацетилен—воздух и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 279,5 нм.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массовым концентрациям марганца в мкг/см³ строят градуировочные графики в соответствии с ГОСТ 25086.

4.3.3 Градуировка спектрофотометра

При массовой доле марганца от 0,002 до 0,010 % в три из четырех мерных колб вместимостью 50 см³ помещают 1,0; 3,0; 5,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует массовой концентрации марганца 0,2; 0,6; 1,0 мкг/см³. Раствор четвертой колбы является раствором контрольного опыта.

При массовой доле марганца от 0,01 до 0,05 % в три из четырех мерных колб вместимостью 50 см³ помещают 0,5; 1,5; 2,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует массовой концентрации марганца 1,0; 3,0; 5,0 мкг/см³. Раствор четвертой колбы является раствором контрольного опыта.

Растворы во всех колбах доливают раствором соляной кислоты (1:99) до метки, перемешивают, распыляют в пламя ацетилен—воздух в последовательности: раствор контрольного опыта и стандартные растворы в порядке возрастания концентрации марганца и проводят градуировку прибора. Измерение атомной абсорбции проводят при длине волны 279,5 нм.

4.4 Обработка результатов анализа

4.4.1 Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(C - C_0) \cdot 10^{-6} \cdot V \cdot 100}{m}, \qquad (3)$$

где C — массовая концентрация марганца в растворе пробы, мкг/см³;

C_0 — массовая концентрация марганца в растворе контрольного опыта, мкг/см³;

V — объем раствора пробы, см³.

m — масса навески, г.

4.4.2 Нормы точности результатов анализа

Значения характеристик погрешности определений: допускаемые расхождения результатов параллельных определений (d_2 — показатель сходимости) и результатов анализа для одной и той же пробы, полученных в двух лабораториях или в одной, но в различных условиях (D — показатель воспроизводимости), и границы погрешности определений (Δ — показатель точности) при доверительной вероятности $P = 0,95$ указаны в таблице 4.

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Характеристика погрешности определений, %		
	d_2	D	Δ
От 0,002 до 0,004 включ.	0,001	0,0015	0,0012
Св. 0,004 » 0,015 »	0,002	0,0030	0,0025
» 0,015 » 0,050 »	0,003	0,0045	0,0035

4.4.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по государственному стандартному образцу в соответствии с ГОСТ 25086.

Допускается проводить контроль точности результатов анализа по методу добавок в соответствии с ГОСТ 25086.

Добавками является стандартный раствор А или Б.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—97	2.2; 3.2; 4.2	ГОСТ 11125—84	3.2; 4.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ГОСТ 14261—77	3.2
ГОСТ 4461—77	2.2	ГОСТ 25086—87	1.1; 1.4; 2.3.2; 2.4.3; 3.4.3; 4.3.2; 4.4.3
ГОСТ 5457—75	3.2; 4.2		
ГОСТ 6008—90	2.2; 3.2; 4.2	ТУ 6—09—02—364—83	2.2
ГОСТ 6552—80	2.2	ТУ 6—09—2540—87	2.2
ГОСТ 10929—76	2.2		

gost.e-ecolog.ru