УДК 669.25 : 546.711.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

КОБАЛЬТ

Методы определения марганца

COBALT
Methods for the determination of manganese

ГОСТ 741.7—80

Взамен ГОСТ 741.7—69

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 7 января 1980 г. № 48 срок действия установлен

с 01.07. 1981 г.
до 01.07. 1986 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения марганца.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 741.0—80.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД (при массовой доле марганца от 0,0003 до 0,5%)

2.1. Сущность метода

Метод основан на измерении атомной абсорбции марганца в пламени при длине волны 279,4 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, включающий лампы с марганцевым полым катодом и всеми принадлежностями, обеспечивающий чувствительность определения марганца 0,1 мкг/мл на 1% поглощения.

Баллон ацетилена с редуктором.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Компрессор, обеспечивающий давление воздуха в пламени 2 атм.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, перегнанная и разбавленная 1 : 1 и 3 : 2.

Порошок железный по ГОСТ 9849—74.

gost.e-ecolog.ru

Азотнокислое железо: 1 г порошка железа растворяют в азотной кислоте, разбавленной 3 : 2, и доливают водой до 200 мл.

1 мл раствора содержит 5 мг железа.

Кобальт по ГОСТ 123—78, марки К0.

Азотнокислый кобальт, 10%-ный раствор, очищенный от марганца: навеску кобальта марки К0 массой 10 г растворяют в 70 мл азотной кислоты и упаривают до объема около 10 мл, слегка охлаждают, приливают 150—180 мл воды, нагревают до растворения солей. Полученный раствор охлаждают, приливают 5 мл раствора азотнокислого железа, 10 мл бромной воды и нагревают до кипения. К охлажденному раствору приливают раствор аммиака до выпадения и растворения гидроокиси кобальта, а затем 35—40 мл избытка. Раствор с осадком кипятят в течение 5 мин, после чего оставляют в теплом месте на 15—20 мин.

Скоагулированный осадок отфильтровывают и промывают на фильтре 5%-ным раствором аммиака. Осадок отбрасывают, а фильтрат и промывные воды упаривают до влажных солей, охлаждают, добавляют 10 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и 10 мл воды нагревают до растворения солей. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,25 г марганца растворяют в 20 мл азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и кипятят для удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 0,5 мг марганца.

Раствор Б: 10 мл раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 0,05 мг марганца.

2.3. Проведение анализа

В зависимости от массовой доли марганца навеску кобальта растворяют в соответствующем количестве азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, и используют для анализа весь раствор или аликвотную часть в соответствии с табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, мл	Обьем мерной колбы, мл	Аликвотная часть, мл
От 0,0003 до 0,005	5	50	100	Весь раствор
Св. 0,005 „ 0,05	1	20	100	То же
„ 0,05 „ 0,5	1	20	100	10

Раствор выпаривают до влажных солей, слегка охлаждают, приливают 10—15 мл воды и нагревают до растворения солей. Полученный раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор кобальта распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрофотометра и измеряют абсорбцию марганца в пламени при длине волны 279,4 нм. Одновременно проводят контрольный опыт со всеми применяемыми реактивами. Величину оптической плотности контрольного опыта вычитают из величины оптической плотности анализируемого раствора.

Содержание марганца в растворе устанавливают по градуировочному графику.

2.4. Построение градуировочного графика (при массовой доле марганца от 0,0003 до 0,005%)

В мерные колбы вместимостью 100 мл помещают 50 мл 10%-ного раствора азотнокислого кобальта, приливают 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0,025; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50 мг марганца, доливают до метки водой и перемешивают. Полученные растворы фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре одновременно с анализируемыми растворами кобальта, как указано в п. 2.3.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им массовым долям марганца строят градуировочный график.

2.5. Построение градуировочного графика (при массовой доле марганца свыше 0,005 до 0,5%)

В мерные колбы вместимостью 100 мл приливают 0; 0,5; 1,0; 2; 5; 10 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,025; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50 мг марганца, доливают до метки водой и перемешивают. Далее проводят анализ, как описано в п. 2.3.

2.6. Обработка результатов

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

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

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

V_1 — общий объем раствора, мл;

m — масса навески кобальта, г;

V — аликвотная часть раствора, мл.

2.6.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Допускаемые расхождения, отн. %
От 0,0003 до 0,001	20
Св. 0,001 „ 0,2	10
„ 0,2 „ 0,5	5

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД
(при массовой доле марганца от 0,0004 до 0,5%)

3.1. Сущность метода

Метод основан на фотометрировании окраски иона перманганата. Марганец предварительно отделяют от кобальта и мешающих элементов осаждением на гидроокиси железа.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—78, плотностью 1,38 г/см^3 и разбавленная 3 : 2 и 1 : 3.

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

Кислота фосфорная орто по ГОСТ 6552—80.

Смесь кислот: смешивают равные объемы серной и фосфорной кислот.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, перегнанный, плотностью 0,91 г/см^3 и 5%-ный раствор.

Бром по ГОСТ 4109—79.

Вода бромная, 5%-ный раствор.

Калия периодат.

Порошок железный по ГОСТ 9849—74.

Железо азотнокислое; 1 г порошка железа растворяют в азотной кислоте, разбавленной 3 : 2, и доливают водой до 200 мл. 1 мл раствора содержит 5 мг железа.

Перекись водорода по ГОСТ 10929—76, 3%-ный раствор.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,1 г металлического марганца растворяют в 10 мл серной кислоты, разбавленной 1 : 1. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл раствора А содержит 0,2 мг марганца.

Раствор Б: 5 мл раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 мл, доливают до метки водой и перемешивают.

1 мл раствора Б содержит 0,01 мг марганца. Раствор Б готовят перед применением.

3.3. Проведение анализа

В зависимости от массовой доли марганца навеску кобальта растворяют в соответствующем количестве азотной кислоты, разбавленной 3:2. Величина массы навески, количество азотной кислоты и аликвотная часть раствора приведены в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Объем азотной кислоты, мл	Объем мерной колбы, мл	Аликвотная часть, мл
От 0,0003 до 0,0015	3,0	30	—	Весь раствор
Св. 0,0015 „ 0,005	1,0	30	—	То же
„ 0,005 „ 0,010	0,5	10	—	„
„ 0,010 „ 0,10	0,5	10	100	10
„ 0,10 „ 0,5	0,2	10	100	10

К аликвотной части прибавляют 10 мл раствора азотной кислоты, разбавленной 1:3, а раствор, содержащий всю массу навески, выпаривают до 10 мл, после чего растворы разбавляют водой до 150—180 мл.

В полученные растворы вводят 5 мл раствора азотнокислого железа, 10 мл бромной воды, перемешивают и нагревают до кипения. К охлажденному раствору приливают раствор аммиака до выпадения и растворения гидроокиси кобальта, а затем еще 35—40 мл избытка. Раствор с осадком кипятят в течение 5 мин, после чего оставляют в теплом месте на 15—20 мин.

Скоагулированный осадок отфильтровывают и тщательно промывают на фильтре горячим 5%-ным раствором аммиака.

Затем осадок растворяют в 20—30 мл нагретой до кипения азотной кислоты, разбавленной 1:3, добавляя в момент растворения 7—10 капель раствора перекиси водорода. Если анализируют навеску 1—3 г, то осаждение повторяют. Добавляют к раствору воду до 100—120 мл и 10 мл бромной воды, после чего анализ проводят, как описано выше.

Полученный после растворения осадка гидроокисей раствор выпаривают до 10—15 мл, приливают 5 мл смеси кислот и нагревают до кипения, затем прибавляют 0,4 г периодата калия, кипятят 1 мин и выдерживают на водяной бане 10 мин. Раствор быстро охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 50 мл, доливают водой до метки и через 10—15 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 510—536 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

В качестве раствора сравнения при измерении оптической плотности используют раствор контрольного опыта, который проводят одновременно с пробой через весь ход анализа.

Содержание марганца находят по градуировочному графику.

3.4. Построение градуировочного графика

В стаканы вместимостью 100 мл отбирают 0; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 мл стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050; 0,060; 0,070 мг марганца, прибавляют по 5 мл раствора азотнокислого железа, по 5 мл смеси кислот, разбавляют водой до 20 мл, нагревают до кипения и прибавляют 0,4 г периодата калия, затем кипятят 1 мин и выдерживают на водяной бане 10 мин. Далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.

При измерении оптической плотности в качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта, не содержащий марганца и содержащий все реактивы.

По найденным величинам оптических плотностей растворов строят градуировочный график.

3.5. Обработка результатов

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

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

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

V_1 — общий объем раствора, мл;

m — масса навески кобальта, г;

V — аликвотная часть, мл.

3.5.2. Допускаемые расхождения между параллельными определениями не должны превышать значений, указанных в табл. 4.

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Допускаемые расхождения, отн. %
От 0,0003 до 0,001	20
Св. 0,001 „ 0,2	10
„ 0,2 „ 0,5	5

Изменение № 1 ГОСТ 741.7—80. Кобальт. Методы определения марганца

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 09.01.86 № 54 срок введения установлен

с 01.07.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 1709.

По всему тексту стандарта заменить единицу: мл на $см^3$.

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 741.0—80 на ГОСТ 741.1—80.

Пункт 2 2. Заменить слова и ссылку: «10 %-ный раствор» на «раствор 100 г/$дм^3$», «5 %-ным раствором аммиака» на «раствором аммиака 1:4», ГОСТ 6008—75 на ГОСТ 6008—82.

Пункт 2.4. Исключить слово: «10 %-ного».

Пункт 2.6.2 изложить в новой редакции: «2.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,0003 до 0,0006 включ.	0,0002
Св. 0,0006 » 0,0012 »	0,0004
» 0,0012 » 0,0025 »	0,0006
» 0,0025 » 0,005 »	0,0008
» 0,005 » 0,01 »	0,0015
» 0,01 » 0,02 »	0,003
» 0,02 » 0,04 »	0,006
» 0,04 » 0,08 »	0,012
» 0,08 » 0,16 »	0,018
» 0,16 » 0,3 »	0,03
» 0,3 » 0,5 »	0,04

(Продолжение см. с. 78)

(Продолжение изменения к ГОСТ 741.7—80)

Раздел 3. Наименование. Заменить значение: **0,0004 на 0,0003.**

Пункт 3.2. Заменить слова: «перегнанный, плотностью 0,91 г/см³ и **5 %-ный раствор»** на **«перегнанный и раствор 1:4»**; **«5 %-ный раствор»** на **«раствор 50 г/дм³»**; **«3 %-ный раствор» на «раствор 30 г/дм³».**

Пункт 3.3. Таблица 3. Для массовой доли марганца от 0,10 до 0,5 % заменить значение аликвотной части: 10 на 5;

четвертый абзац. Исключить слово: **«5 %-ным».**

Пункт 3.4. Второй абзац изложить в новой редакции: **«При измерении** оптической плотности в качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий марганец».

Пункт 3.5.2 изложить в новой редакции (таблицу 4 исключить): «3 5.2 Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2».

(ИУС № 5 1986 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 741.7—80 Кобальт. Методы определения марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 26.11.91 № 1800

Дата введения 01.05.92

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрический методы определения марганца при массовой доле 0,0003 до 0,5 %».

Пункт 2.2. Первый абзац изложить в новой редакции: «Спектрофотометр атомно-абсорбционный с коррекцией фона»;

дополнить абзацем (после первого): «Источник излучения для марганца»;

пятый абзац изложить в новой редакции: «Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, растворы 3:2 и 1:1»;

дополнить абзацами (после пятого): «Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, раствор 1:4.

Бром по ГОСТ 4109—79. Раствор брома («вода бромная») 50 г/дм^3»;

шестой—девятый абзацы изложить в новой редакции: «Порошок железный по ГОСТ 9849—86.

Раствор азотно-кислого железа: 1,00 г порошка железного растворяют в растворе азотной кислоты 3:2, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3 и доливают до метки водой.

1 см^3 раствора содержит $5 \cdot 10^{-3}$ г железа.

Кобальт марки КО по ГОСТ 123—78, раствор азотно-кислого кобальта: навеску кобальта массой 10,00 г растворяют в 70 см^3 азотной кислоты и упаривают до объема 10 см^3, охлаждают, приливают 150 см^3 воды и нагревают до растворения солей. Охлаждают, приливают 5 см^3 раствора азотно-кислого железа, 10 см^3 «бромной воды» и нагревают до кипения. К охлажденному раствору приливают аммиак до начала выпадения осадка гидроксида железа, а затем 35—40 см^3 избытка. Раствор с осадком кипятят в течение 5 мин, после чего оставляют в теплом месте на 15—20 мин.

1 см^3 раствора содержит 0,1 г кобальта»;

двенадцатый абзац изложить в новой редакции: «Марганец металлический марки Мр0 или Мр00 по ГОСТ 6008—90»;

дополнить абзацем (после двенадцатого): «Калий марганцево-кислый по ГОСТ 20490—75»,

заменить значения: 0,5 мг на $5 \cdot 10^{-4}$ г; 0,05 мг на $5 \cdot 10^{-5}$ г;

дополнить абзацем: «Стандартный раствор А можно также приготовить из калия марганцево-кислого, предварительно перекристаллизованного и высушенного при температуре 95—100 °С».

Пункт 2.3. Первый абзац. Заменить слово: «разбавленная» на «раствор»;

третий, четвертый абзацы изложить в новой редакции: «Распыляют последовательно в пламя анализируемые растворы, градуировочные растворы, растворы контрольного опыта и измеряют значения атомной абсорбции марганца при длине волны 279,4 нм.

Концентрацию марганца в анализируемых растворах находят по градуировочному графику с поправкой на концентрацию марганца в растворе контрольного опыта».

Пункты 2.4, 2.5 изложить в новой редакции: «2.4. Построение градуировочного графика (при массовой доле марганца от 0,0003 до 0,005 %)

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 помещают 0; 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,15; 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00)$\cdot 10^{-6}$ г/см^3 марганца, приливают 50 см^3 раствора азотно-кислого кобальта и доливают до метки водой.

Полученные растворы распыляют в пламя ацетилен-воздух в соответствии с п. 2.3.

(Продолжение см. с. 40)

(Продолжение изменения к ГОСТ 741.7—80)

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им концентрациям строят градуировочный график с поправкой на значение атомной абсорбции растворов, не содержащих марганца.

2.5. Построение градуировочного графика (при массовой доле марганца свыше 0,005 до 0,5 %)

В мерные колбы вместимостью 100 см³ отбирают 0; 0,30; 0,50; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,15, 0,25; 0,50; 1,00; 2,50; 5,00)·10⁻⁶ г/см³ марганца, доливают до метки водой и измеряют атомную абсорбцию марганца в соответствии с п. 2.3».

Пункты 2.6.1, 2.6.2, 3.1 изложить в новой редакции: «2.6.1. Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где C — концентрация марганца в анализируемом растворе, найденная по градуировочному графику, г/см³,

V — объем фотометрируемого раствора, см³,

m — масса навески кобальта, г

2.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений, характеризующие сходимость метода (d), и результатов двух анализов, характеризующие воспроизводимость метода (D), не должны превышать значений, указанных в табл 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %	
	d	D
От 0,0003 до 0,0006 включ.	0,0002	0,0002
Св. 0,0006 » 0,0012 »	0,0004	0,0004
» 0,0012 » 0,0030 »	0,0006	0,0007
» 0,003 » 0,005 »	0,001	0,001
» 0,005 » 0,010 »	0,0015	0,002
» 0,010 » 0,020 »	0,003	0,004
» 0,020 » 0,040 »	0,006	0,006
» 0,040 » 0,060 »	0,010	0,010
» 0,060 » 0,120 »	0,014	0,014
» 0,12 » 0,25 »	0,02	0,02
» 0,25 » 0,50 »	0,04	0,04

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении светопоглощения марганцевой кислоты при длине волны 510—535 нм после предварительного отделения марганца соосаждением с гидроксидом железа».

Пункт 3.2. Первый абзац дополнить словами: «любого типа»;

второй, третий абзацы. Заменить слово: «разбавленная» на «раствор»;

четвертый абзац. Заменить слова «фосфорная орто» на «ортофосфорная»,

седьмой, восьмой абзацы изложить в новой редакции: «Бром по ГОСТ 4109—79, раствор брома («бромная вода») 50 г/дм³»;

десятый, одиннадцатый абзацы изложить в новой редакции: «Порошок железный по ГОСТ 9849—86, раствор азотнокислого железа: 1,00 г порошка железного растворяют в растворе азотной кислоты 3:2, переносят в мерную колбу вместимостью 200 см³ и доливают до метки водой.

1 см³ раствора содержит $5 \cdot 10^{-3}$ г железа»;

(Продолжение см. с. 41)

тринадцатый абзац изложить в новой редакции: «Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, раствор 1:10»;

заменить значения: 0,2 мг на $2 \cdot 10^{-4}$ г; 0,01 мг на $1 \cdot 10^{-5}$ г.

Пункт 3 3. Заменить слово: «гидроокиси» на «гидроксиды».

Пункты 3 4, 3 5.2 изложить в новой редакции: «3.4. **Построение градуировочного графика**

В стаканы вместимостью 100 см³ отбирают 0, 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00; 6,00; 7,00 см³ стандартного раствора Б, что соответствует (0; 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050; 0,060; 0,070) $\cdot 10^{-3}$ г марганца, приливают 5 см³ раст-

(Продолжение см. с. 42)

вора азотно-кислого железа, 5 см³ смеси кислот, разбавляют водой до 20 см³, нагревают до кипения, прибавляют 0,4 г периодата калия, затем кипятят 1 мин и выдерживают на водяной бане 10 мин. Далее в соответствии с п. 3.3.

Измеряют светопоглощение растворов при длине волны 510—536 нм.

В качестве раствора сравнения используют градуировочный раствор, не содержащий марганца.

3.5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений, характеризующие сходимость метода *(d)*, и результатов двух анализов, характеризующие воспроизводимость метода *(D)*, не должны превышать значений, приведенных в табл. 2».

(ИУС № 2 1992 г.)

gost.e-ecolog.ru