УДК 666.76:543.06:006.354 Группа И29

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ОГНЕУПОРНЫЕ

Метод определения закиси марганца

Refractory materials and products.
Method for the determination of
manganese protoxide

ОКСТУ 1509

ГОСТ 2642.12—86

(СТ СЭВ 975—78)

Взамен
ГОСТ 2642.12—81

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 мая 1986 г. № 1312 срок действия установлен

с 01.07.87
до 01.07.92

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на магнезиальные и магнезиально-известковые огнеупорные материалы и изделия и устанавливает фотометрический метод определения закиси марганца (при массовой доле от 0,05 до 1,0 %).

Метод основан на окислении марганца в азотнокислом или сернокислом растворе периодатом калия в присутствии фосфорной кислоты. Оптическую плотность окраски перманганат-ионов измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре при длине волны 530 нм или при употреблении желто-зеленого светофильтра.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 975—78.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 2642.0—86.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Спектрофотометр или колориметр электрический лабораторный.

Чашка платиновая № 118—3 по ГОСТ 6563—75.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1.
Кислота серная по ГОСТ 4204—77.
Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.
Калий йоднокислый (периодат калия), твердый.
Марганец металлический по ГОСТ 6008—75, 99,95%.

Стандартный раствор закиси марганца: 0,7752 г марганца помещают в стакан вместимостью 250 см³, накрывают часовым стеклом и растворяют в 30 см³ раствора азотной кислоты (1:1) при нагревании. Затем раствор охлаждают, переводят мерную колбу вместимостью 1000 см³, доводят водой до метки, перемешивают. Стандартный раствор с массовой концентрацией закиси марганца 0,001 г/см³ (раствор А).

Градуировочный стандартный раствор закиси марганца: отбирают пипеткой 50 см³ стандартного раствора закиси марганца А в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Градуировочный стандартный раствор с массовой концентрацией закиси марганца 0,0001 г/см³ (раствор Б).

Для приготовления стандартного раствора закиси марганца допускается использовать калий марганцевокислый по ГОСТ 20490—75.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в платиновую чашку, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 5—6 капель азотной или серной кислоты, 5—10 см³ раствора фтористоводородной кислоты и осторожно нагревают до выделения бурых паров окислов азота (или белых паров соляной кислоты). Остаток обрабатывают 50—60 см³ воды, подкисляют 10 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения на песчаной бане. Раствор перемешивают, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

В стакан вместимостью 250 см³ отбирают аликвотную часть от 20 до 50 см³ исходного раствора, в котором должно быть не более 0,001 г закиси марганца. Прибавляют 10 см³ азотной кислоты и 10 см³ фосфорной кислоты, добавляют 0,3—0,4 г периодата калия, нагревают 5—10 мин при 90°С до образования устойчивой окраски. После охлаждения окрашенный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность при длине волны 530 нм или при применении желто-зеленого светофильтра. Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, содержащий все применяемые реактивы.

Массу закиси марганца в граммах находят по градуировочному графику, который строят в тех же условиях.

3.2. Для построения градуировочного графика в семь из восьми колб вместимостью по 100 см^3 отмеряют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 градуировочного раствора закиси марганца Б, прибавляют в каждую колбу 10 см^3 азотной кислоты и 10 см^3 фосфорной кислоты. Растворы нагревают до кипения и затем окисляют периодатом калия при нагревании. Далее поступают, как указано в п. 3.1. По измеренным величинам оптических плотностей и соответствующим им массам закиси марганца в граммах строят градуировочный график.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где m —масса закиси марганца, найденная по градуировочному графику, г;

V —объем исходного раствора, см^3;

m_1 — масса навески, г;

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

4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, приведенных в таблице.

Массовая доля закиси марганца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,50 включ.	0,03
Св. 0,5 » 1,0 »	0,06

Изменение № 1 ГОСТ 2642.12 86 Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения закиси марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 25.10.89 № 3176

Дата введения 01.07.90

На обложке, первой странице и вводной части стандарта заменить обозначение **СТ СЭВ 975—78** на **СТ СЭВ 975—88.**

Наименование стандарта. Заменить слово **«метод»** на **«методы»**, «method» на «methods»

Вводная часть Первый абзац Заменить слова: «фотометрический метод определения закиси марганца (при массовой доле от 0,05 до 1,0 %)» на «методы определения закиси марганца — фотометрический (при массовой доле закиси марганца от 0,05 до 1,0 %) и атомно-абсорбционный (при массовой доле закиси марганца от 0,01 до 1,0 %)»;

второй абзац Заменить слово «Метод» на «Фотометрический метод»;

дополнить абзацем (после второго): «Атомно-абсорбционный метод основан на разложении пробы соляной кислотой или спекании с перекисью натрия и измерении абсорбции закиси марганца в пламени воздух-ацетилен при длине волны 279,5 нм»

Стандарт дополнить наименованием (перед разд 1):

«Фотометрический метод определения закиси марганца в магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле закиси марганца от 0,05 до 1,0 %)».

Раздел 2. Третий абзац дополнить словами: «раствор с массовой долей 40 %»;

девятый абзац. Заменить слова и значение: «мерную колбу» на «в мерную колбу», 0,001 г/см^3 на 1,000 мг/см^3;

десятый абзац. Заменить значение 0,0001 г/см^3 на 0,100 мг/см^3;

последний абзац исключить.

Пункт 3.1. Второй абзац Заменить значение: 0,001 г на 1,0 мг.

Пункт 4.2. Таблицу изложить в новой редакции:

Массовая доля закиси марганца, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,01 до 0,02 включ.	0,002
Св. 0,02 » 0,05 »	0,004
» 0,05 » 0,10 »	0,006
» 0,10 » 0,25 »	0,010
» 0,25 » 0,50 »	0,03
» 0,50 » 1,00	0,06

Стандарт дополнить разделами — 5—9.

«Атомно-абсорбционный метод определения закиси марганца в магнезиальных и магнезиально-известковых огнеупорных материалах и изделиях (при массовой доле закиси марганца от 0,01 до 1,0 %)

5. Общие требования

5.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 2642.0—86

6. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для закиси марганца.

Тигли платиновые и серебряные по ГОСТ 6563—75

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и растворы 1:1 и 1:4.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

(Продолжение см. с. 246)

(Продолжение изменения к ГОСТ 2642.12—86)

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76 обезвоживают при температуре (400±20) °С.

Смесь для сплавления. углекислый натрий и тетраборнокислый натрий смешивают в соотношении 2:1.

Натрия перекись.

Магния окись по ГОСТ 4526—75

Растворы окиси магния

Раствор А: в стакан вместимостью 400 см³ взвешивают 5,0 г окиси магния, осторожно добавляют 100 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и нагревают до растворения. Затем приблизительно в 150 см³ воды растворяют 5,0 г углекислого натрия и 9,5 г тетраборнокислого натрия. Раствор осторожно подкисляют 150 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Углекислый газ удаляют кипячением. Растворы охлаждают, соединяют и переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Раствор Б: в стакан вместимостью 400 см³ взвешивают 5,0 г окиси магния и осторожно растворяют при нагревании в 220 см³ раствора соляной кислоты 1:4. Затем в 100 см³ воды растворяют 20 г перекиси натрия. После этого растворы соединяют и нагревают 5—10 мин до кипения. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор хранят в пластмассовом сосуде.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и раствор 1:1.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82

Стандартный раствор марганца 0,7752 г марганца помещают в стакан вместимостью 250 см³ и накрывают часовым стеклом, растворяют в 30 см³ раствора азотной кислоты при нагревании. Затем раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1,000 мг закиси марганца.

Разбавленный стандартный раствор марганца: отбирают пипеткой 10 см³ стандартного раствора марганца в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,100 мг закиси марганца.

7. Подготовка к анализу

7.1. Кислотное растворение пробы с последующим сплавлением нерастворившегося остатка в смеси для сплавления

Навеску пробы массой 1,0 г сырья или 0,5 г обожженного материала помещают в стакан вместимостью 100 см³, добавляют 20 см³ раствора соляной кислоты 1:1, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Горячий раствор фильтруют через фильтр средней плотности. Стенки стакана и фильтр обмывают горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу вместимостью 100 см³. Фильтр с нерастворимым остатком помещают в платиновый тигель и осторожно озоляют. Остаток в тигле сплавляют с 1,0 г смеси для сплавления на пламени горелки.

Охлажденный сплав растворяют в 5 или максимально 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1 без нагревания и добавляют в мерную колбу. Содержимое колбы доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

7.2. Разложение пробы спеканием с перекисью натрия

Навеску пробы массой 2,5 г сырья или 1,25 г обожженного материала тщательно перемешивают в серебряном или платиновом тигле с 5 г перекиси натрия. Тигель накрывают крышкой, переносят в электрическую печь с автоматической регулировкой температуры и нагревают при температуре (490±10) °С в течение 5—7 мин.

После охлаждения содержимое тигля переносят в стакан вместимостью 600 см³ и приливают 100 см³ воды для выщелачивания спеченной пробы. Остаток пробы на стенках тигля растворяют в 20 см³ раствора соляной кислоты 1:4 и добавляют в стакан с пробой. Тигель с крышкой ополаскивают водой, стакан накрывают часовым стеклом и приливают 35 см³ раствора соляной кислоты 1:4. Содержимое стакана нагревают 5—10 мин до растворения и удаления

(Продолжение см. с. 247)

углекислого газа Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

7.3. Приготовленный по п. 7.1 или 7.2 раствор должен быть прозрачным Если раствор мутный, то аликвотную часть основного раствора фильтруют через сухой плотный фильтр в сухой стакан. Первые две части фильтрата отбрасывают. Новую порцию фильтрата используют для определения непосредственно или после разбавления.

8. Проведение анализа

Растворы пробы, приготовленные по п. 7.1 или 7.2, распыляют в пламени воздух-ацетилен, обогащенном воздухом. Используют резонансную длину волны 279,5 нм. Записывают значения сигнала из трех измерений. Одновременно с анализом проб градуируют прибор по стандартным растворам или растворам стандартных образцов, приготовленным по п. 7.1 или 7.2. Через все стадии анализа измеряют контрольный опыт на содержание в реактивах марганца. При необходимости растворы проб разбавляют водой (в 2—10 раз). В растворы перед разбавлением добавляют раствор оксида магния А при приготовлении раствора пробы по п 7.1 или раствор оксида магния Б при приготовлении раствора пробы по п 7.2, чтобы концентрация солей осталась на уровне неразбавленного раствора пробы

Для градуировки прибора непосредственно (в единицах концентрации) или для построения градуировочного графика готовят серию стандартных растворов в диапазоне концентрации от 1,0 до 20,0 мг/см³ закиси марганца. Для этого в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеряют из бюретки 1,0; 3,0, 6,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ разбавленного стандартного раствора закиси марганца.

Во все колбы добавляют по 50 см³ раствора окиси магния А при приготовлении раствора пробы по п 7.1 или раствора окиси магния Б при приготовлении раствора пробы по п 7.2 Затем доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Измерение значений атомной абсорбции стандартных растворов проводят непосредственно перед измерением атомной абсорбции раствора пробы и повторяют после окончания измерений в тех же условиях. На основе полученных средних результатов с учетом показаний контрольного опыта строят градуировочный график.

(Продолжение см. с. 248)

В процессе измерения атомной абсорбции неоднократно проверяют правильность результатов измерения по растворам стандартных образцов.

Наибольшая концентрация стандартного раствора имеет только информационное значение, так как приборы, имеющие корректор кривизны, позволяют измерять более высокие концентрации.

9. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{C \cdot V \cdot 10^{-4}}{m},$$

где C — массовая концентрация закиси марганца, найденная по градуировочному графику или отсчитанная по прибору с цифровым отсчетом показаний с учетом контрольного опыта, мг/см^3;

V — общий объем исходного раствора, см^3;

m — масса навески пробы, г.

9.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, приведенных в таблице».

(ИУС № 1 1990 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 2642.12—86 Материалы и изделия огнеупорные. Метод определения закиси марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации и метрологии СССР от 07.02.92 № 120

Дата введения 01.07.92

Наименование стандарта изложить в новой редакции: «**Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения закиси марганца**

Refractories and refractory raw materials. **Methods for the determination of manganese protoxide**».

На обложке и первой странице под обозначением стандарта исключить обозначение: **(СТ СЭВ 975—88)**.

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на огнеупорное сырье, материалы и изделия всех типов и устанавливает методы определения закиси марганца:

фотометрический при массовой доле закиси марганца от 0,05 до 1,0 % для высокомагнезиальных и магнезиально-известковых;

атомно-абсорбционный при массовых долях закиси марганца от 0,1 до 10 % и от 0,01 до 1,0 % для высокомагнезиальных и магнезиально-известковых огнеупоров»;

третий абзац изложить в новой редакции: «Атомно-абсорбционные методы основаны на измерении атомной абсорбции марганца в пламени воздух-ацетилен при длине волны 279,5 нм»;

четвертый абзац исключить.

Пункт 3 1. Первый абзац. Заменить слово: «соляной» на «серной».

Пункт 4.2 изложить в новой редакции: «4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определений закиси марганца приведены в таблице.

Массовая доля закиси марганца, %	Нормы точности и нормативы контроля точности, %			
	Δ	$d_к$	d_2	δ
От 0,01 до 0,02 включ.	0,008	0,010	0,009	0,005
Св. 0,02 » 0,05 »	0,013	0,016	0,013	0,008
» 0,05 » 0,1 »	0,018	0,023	0,019	0,011
» 0,1 » 0,2 »	0,03	0,04	0,03	0,02
» 0,2 » 0,5 »	0,04	0,05	0,04	0,03
» 0,5 » 1 »	0,06	0,07	0,06	0,04
» 1 » 2 »	0,08	0,10	0,09	0,05
» 2 » 5 »	0,13	0,16	0,13	0,08
» 5 » 10 »	0,18	0,23	0,19	0,12

Раздел 5. Наименование. Заменить слово: «**магнезиальных**» на «**высокомагнезиальных**».

Пункт 9.2 изложить в новой редакции: «9.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли закиси марганца приведены в таблице».

Стандарт дополнить наименованием и пунктами — 10—12:

«**Атомно-абсорбционный метод определения закиси марганца (при массовой доле закиси марганца от 0,1 до 10 %)**

10. Аппаратура, реактивы, растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для марганца.

Тигли платиновые по ГОСТ 6563—75.

Печь муфельная, обеспечивающая температуру нагрева (1000±50) °С.

(Продолжение см. с. 140)

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий тетраборно-кислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный при температуре 400 °С.

Смесь для сплавления, состоящая из углекислого натрия и безводного натрия тетраборно-кислого в соотношении 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1 и 1:3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, разбавленная 1:1.

Фоновый раствор: 16—20 г смеси для сплавления растворяют в 240 см^3 соляной кислоты (1:3), разбавляют до 1 дм^3 и перемешивают.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—90.

Стандартный раствор закиси марганца: 0,7745 г марганца помещают в стакан, приливают 10 см^3 азотной кислоты (1:1), добавляют 10 см^3 соляной кислоты (1:1) и упаривают досуха. Соли растворяют в 20 см^3 соляной кислоты (1:1), переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,001 г закиси марганца (раствор А).

Градуировочный раствор закиси марганца: —10 см^3 стандартного раствора А пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,00005 г закиси марганца (раствор Б).

Для приготовления стандартного раствора закиси марганца допускается использовать соли марганца квалификации не ниже х.ч.

11. Проведение анализа

11.1. Навеску пробы массой 0,2 г сплавляют в платиновом тигле со смесью для сплавления при температуре 950—1000 °С. Сплав выщелачивают в 60 см^3 соляной кислоты (1:3), и переводят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Раствор доводят до метки водой и перемешивают.

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотную часть раствора 10—50 см^3 (аликвотная часть раствора должна содержать от 0,00005 до 0,001 г закиси марганца), доводят до метки фоновым раствором, перемешивают и измеряют атомное поглощение растворов в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм.

Массу закиси марганца в граммах находят по градуировочному графику.

11.2. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 отбирают аликвотные части градуировочного раствора Б: 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0; 12,0; 15,0; 17,0; 20,0 см^3 что соответствует 0,00005; 0,00015; 0,00020; 0,00035; 0,0005; 0,0006; 0,00075; 0,00085; 0,00100 г закиси марганца, доливают до метки фоновым раствором, перемешивают и измеряют атомное поглощение растворов в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 нм.

12. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

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

V — объем исходного раствора, см^3;

m — масса навески, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3.

12.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определений массовой доли закиси марганца приведены в таблице».

(ИУС № 5 1992 г.)

gost.e-ecolog.ru