ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

МАРГАНЦА ДВУОКИСЬ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

ГОСТ 25823—83

Издание официальное

Б3 10—95

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 661.871.16:006.354 Группа Л17

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МАРГАНЦА ДВУОКИСЬ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Технические условия

ГОСТ 25823—83

Manganese dioxide for chemical sources of current
Specifications

ОКП 21 2353

Дата введения 01.01.85

Настоящий стандарт распространяется на электролическую двуокись марганца, предназначенную для применения в производстве химических источников тока в качестве активного компонента

Электролитическую двуокись марганца (ЭДМ) получают электролизом растворов сульфата марганца

Двуокись марганца представляет собой тонкодисперсный порошок черного или темно-коричневого цвета, нерастворима в воде, при нагревании выше 105 °С изменяет физико-химические свойства

Формула MnO_2

Молекулярная масса (по международным атомным массам 1985 г) — 86,937

Требования настоящего стандарта являются обязательными, кроме пп 2, 17 таблицы

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1 1 Двуокись марганца должна быть изготовлена в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке

1 2 **(Исключен, Изм. № 1)**

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1983
© ИПК Издательство стандартов, 1997
Переиздание с изменениями

1.3. По физико-химическим показателям двуокись марганца должна соответствовать нормам, указанным в табл.1.

Таблица 1

Наименование показателя	Норма для марки ЭДМ	
	Высший сорт ОКП 21 2353 0220	Первый сорт ОКП 21 2353 0230
1 Массовая доля двуокиси марганца (MnO_2), %, не менее	90	90
2 Массовая доля трехокиси марганца (Mn_2O_3, %, не более)	8,0	8,0
3 Массовая доля нерастворимого в HCl остатка, %, не более	1,0	2,0
4 Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,05	0,15
5 **(Исключен, Изм. № 1)**		
6 Массовая доля сульфатов (SO_4), %, не более	1,3	1,3
7 Массовая доля гигроскопической влаги, %, не более	3,0	4,0
8 Массовая доля свинца (Pb), %, не более	0,1	0,25
9 Массовая доля сурьмы (Sb), %, не более	0,0005	0,001
10 Массовая доля мышьяка (As), %, не более	0,0005	0,001
11 Массовая доля меди (Cu), %, не более	0,002	—
12 Массовая доля никеля (Ni), %, не более	0,002	—
13 Массовая доля кобальта (Co), %, не более	0,002	—
14 pH двуокиси марганца	4,0—6,5	4,0—6,5
15 Массовая доля фракции, не менее, %, проходящей через сито с сетками		
№ 02	95	
№ 0071	65	
№ 004	20	
16 Кристаллическая модификация	$\gamma = MnO_2$, межплоскостные расстояния. Å—3,90—4,07 2,40—2,42 2,10—2,12 1,62—1,64 1,37—1,39	
17 Удельная поверхность, $м^2/г$, не менее	20	
18 Массовая доля титана (Ti), %, не более	0,005	0,01

Примечание Допускается присутствие на рентгенограмме линии с межплоскостным расстоянием 3,10—3,13 Å, если отношение площади данной линии к площади соответствующей линии 2,40—2,42 Å не превышает 0,15

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

2. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

2 1 Двуокись марганца — токсичное вещество Предельно допустимая концентрация марганца и его соединений в воздухе рабочей зоны производственных помещений по ГОСТ 12 1 005 — 0,3 мг/м^3

2 2 По степени воздействия на организм по ГОСТ 12 1 007 двуокись марганца относится к 2-му классу опасности

2 3 Попадание двуокиси марганца в организм возможно через органы дыхания

2 4 Двуокись марганца обладает кумулятивным и кожно-раздражающим действием, при концентрациях, превышающих предельно допустимую концентрацию, оказывает вредное действие на сердечно-сосудистую и центральную нервную системы, органы дыхания

2 5 При работе с двуокисью марганца необходимо применять индивидуальные средства защиты противопылевые респираторы по ГОСТ 12 4 028, резиновые перчатки по ГОСТ 20010, спецодежду по типовым отраслевым нормам, утвержденным в установленном порядке, а также соблюдать меры личной гигиены

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2 6 Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12 4 021

2 7 Подготовку проб двуокиси марганца для анализа проводят в вытяжном шкафу

2 8 Определение концентрации двуокиси марганца в воздухе рабочеи зоны производственных помещений производят фотоколориметрическим методом, утвержденным в установленном порядке в соответствии с ГОСТ 12 1 007

3. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

3 1 Двуокись марганца принимают партиями Партией считают продукт, однородный по своим качественным показателям, массой не более 60 т, сопровождаемый одним документом о качестве, содержащим

наименование предприятия-изготовителя и его товарный знак,

наименование продукта и сорт;
номер партии и дату изготовления;
массу нетто;
результаты проведенных анализов;
обозначение настоящего стандарта.

3.2. Для проверки двуокиси марганца на соответствие требованиям настоящего стандарта отбирают 1 % единиц продукции, но не менее пяти единиц продукции при партии менее 100 единиц. Для определения массовой доли свинца и титана в партии пробы отбирают от пяти единиц упаковок продукта.

Периодичность контроля по показателю кристаллическая модификация — один раз в квартал.

Для проверки качества двуокиси марганца, находящейся на потоке, отбирают пробу 0,2 кг от 1 т продукта.

3.3. При получении неудовлетворительных результатов анализа хотя бы по одному из показателей проводят повторный анализ на удвоенной выборке или пробе.

Результаты повторного анализа распространяются на всю партию по показателю, по которому получен неудовлетворительный результат.

3.1—3.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4. МЕТОДЫ АНАЛИЗА

4.1. Отбор проб

4.1.1. Точечные пробы двуокиси марганца из барабанов и мешков открытого типа отбирают щупом, погружая его на $^3/_4$ глубины по вертикальной оси.

Точечные пробы продукта, находящегося на потоке, отбирают механическим или автоматическим пробоотборником или ручным способом. Масса точечной пробы должна быть не менее 0,2 кг.

4.1.2. Отобранные точечные пробы двуокиси марганца соединяют в объединенную пробу, из которой квартованием получают среднюю пробу массой не менее 0,5 кг.

4.1.3. Среднюю пробу двуокиси марганца помещают в чистую сухую стеклянную, плотно закрываемую банку. Точечные пробы, отобранные от пяти единиц упаковок для определения массовой доли свинца и титана, помещают в чистые сухие плотно закрывающиеся банки отдельно от каждой единицы упаковки. На банки наклеивают

этикетки с указанием наименования продукта, наименования предприятия-изготовителя, номера партии и даты отбора пробы.

4.1.4. Из средней пробы квартованием отбирают 50 г продукта, растирают в агатовой или фарфоровой ступке, тщательно перемешивают, сушат при температуре 100—105 °С и помещают в сухую стеклянную банку с притертой пробкой.

Высушенный продукт используют для определения нормируемых показателей, кроме гигроскопической влаги и фракционного состава, определение которых проводят из средней пробы (п.4.1.3).

При определении массовой доли свинца анализ проб проводится отдельно от каждой из пяти единиц упаковок продукции.

4.1.3, 4.1.4. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.2. Определение массовой доли двуокиси марганца

4.2.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Пипетка 2—2—10 ГОСТ 29169.

Цилиндр мерный 1—50 ГОСТ 1770.

Бюретка 3—2—50—0,1 ГОСТ 29252.

Колба коническая вместимостью 250 см^3.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор c ($^1/_5$ $KMnO_4$) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 н.).

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, раствор c ($^1/_2$ $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) = 0,5 моль/дм^3 (0,5 н.).

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 4.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.2. *Проведение анализа*

Около 0,15 г двуокиси марганца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют пипеткой 10 см^3 раствора щавелевой кислоты и 20 см^3 серной кислоты, нагревают на водяной бане при температуре (80±5) °С до полного растворения продукта и избыток щавелевой кислоты титруют раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски.

Параллельно определяют соотношение щавелевой кислоты к марганцовокислому калию. Для этого в коническую колбу вместимостью 250 см^3 пипеткой отбирают 10 см^3 щавелевой кислоты, 20 см^3 серной кислоты, 20 см^3 дистиллированной воды. Смесь подогревают до 80 °С и титруют 0,1 н. раствором марганцовокислого калия.

4.2.3. *Обработка результатов*

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

$$X = \frac{(V - V_1)\ 0{,}004347\ 100}{m},$$

где V — объем точно 0,1 н раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование 10 см^3 0,5 н. раствора щавелевой кислоты, см^3;

V_1 — объем точно 0,1 н раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка щавелевой кислоты, см^3;

0,004347 — масса двуокиси марганца, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, г;

m — масса навески двуокиси марганца, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.3. Определение массовой доли трехокиси марганца

Массовую долю трехокиси марганца (X_1) в процентах вычисляют по формулам:

$$X_1 = 2(X_2 - X) \cdot 0{,}908 \text{ или}$$
$$X_1 = 2(X_3 - X) \cdot 0{,}908,$$

где X — массовая доля двуокиси марганца, определенная по п.4.2, %;

X_2, X_3 — массовые доли общего марганца, определенные по пп.4.3.1 или 4.3.2 соответственно, %;

0,908 — коэффициент пересчета двуокиси марганца на трехокись марганца.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.3.1. *Определение массовой доли общего марганца (потенциометрический метод)*

4.3.1.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Потенциометр, класс точности не ниже 1,5.

Электроды: стеклянный (ЭСЛ-11Г-0,4; ЭСЛ-41Г-04), хлорсеребряный насыщенный проточный, платиновый.

Пипетка 2—2—2 ГОСТ 29169.

Бюретка 7—2—3 ГОСТ 29252.

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Цилиндр 2—50 (100) ГОСТ 1770.

Натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342, раствор с массовой долей 8 %.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор c ($^1/_2$ H_2SO_4)=4 моля/дм^3 (4 н.).

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор c ($^1/_5$ $KMnO_4$)=0,1 моль/дм^3 (0,1 н.).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3.1.2. *Проведение анализа*

В стакан вместимостью 250 см^3 помещают 25 см^3 раствора пирофосфорнокислого натрия и вносят пипеткой 2 см^3 раствора А (см. п.4.4.2) при непрерывном перемешивании. Объем раствора в стакане доводят дистиллированной водой до 100 см^3.

Подключив к потенциометру пару электродов (стеклянный — хлорсеребряный проточный электрод), приливают по каплям 4 н. раствор серной кислоты до pH 6,7.

После этого к клемме потенциометра вместо стеклянного электрода присоединяют платиновый и пробу титруют из микробюретки 0,1 н. раствором марганцовокислого калия.

Конец титрования определяют по максимальному изменению потенциала индикаторного электрода — скачку потенциала, который соответствует переходу марганца двухвалентного в трехвалентный комплекс.

4.3.1.3. *Обработка результатов*

Массовую долю общего марганца в пересчете на двуокись марганца (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{V \cdot 0{,}00696 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 2},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3;

0,00696 — масса двуокиси марганца, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, г;

m — масса навески двуокиси марганца по п.4.4.2, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,5 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.3.2. *Определение массовой доли общего марганца (титриметрический метод)*

4.3.2.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Пипетка 2—2—25 ГОСТ 29169.

Бюретка 3—2—50—0,1 ГОСТ 29252.

Колба коническая вместимостью 500 см^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор c ($^1/_5$ $KMnO_4$)=0,1 моль/дм^3 (0,1 н.).

Цинка окись по ГОСТ 10262 в виде взвеси в воде (15—20 г на 100—150 см^3 воды).

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.3.2.2. *Проведение анализа*

25 см^3 раствора А (см. п.4.4.2) помещают в коническую колбу вместимостью 500 см^3 и добавляют 300—350 см^3 кипящей дистиллированной воды. К полученному раствору прибавляют небольшими порциями окись цинка до тех пор, пока после перемешивания жидкости вращением колбы на дне не соберется белый кружок окиси цинка диаметром около 2 см.

Раствор нагревают до кипения. Если окись цинка растворится, то ее добавляют еще небольшое количество. Избыток окиси цинка обязателен, но большое количество ее мешает определению марганца.

Горячий раствор титруют раствором марганцовокислого калия, приливая последний небольшими порциями (0,5—1,0 см^3), каждый раз энергично перемешивая жидкость вращением колбы. Температуру раствора в процессе титрования поддерживают не ниже 80 °С.

Титрование проводят до появления слабо-розового окрашивания, не исчезающего после кипячения раствора в течение 3 мин.

4.3.2.3. *Обработка результатов*

Массовую долю общего марганца в пересчете на двуокись марганца (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{V \cdot 0{,}00261 \cdot 250 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

где V — объем точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3;

0,00261 — масса двуокиси марганца, соответствующая 1 см^3 точно 0,1 н. раствора марганцовокислого калия, г;

m — масса навески двуокиси марганца (см. п.4.4.2), г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,4 % при доверительной вероятности P=0,95.

При разногласиях в оценке массовой доли общего марганца определение проводят потенциометрическим методом.

4.4. Определение массовой доли нерастворимого в соляной кислоте остатка

4.4.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Тигель ТФ-20ПОР 16(10) ХС ГОСТ 25336.

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Колба с тубусом 1—250 ГОСТ 25336.

Колба мерная 2—250—2 ГОСТ 1770.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,19 г/см^3 и разбавленная 1 : 20.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 2 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.4.2. *Проведение анализа*

Готовят раствор А. Для этого около 1 г двуокиси марганца помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют 50 см^3 дистиллированной воды, 20 см^3 концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до полного растворения навески, о чем судят по исчезновению темно-фиолетовых частиц. Стекло снимают, обмывают водой и раствор выпаривают досуха. После охлаждения остаток смачивают 2—3 см^3 концентрированной соляной кислоты, прибавляют 5—10 см^3 воды, вновь выпаривают досуха, охлаждают, остаток смачивают 2—3 см^3 концентрированной соляной кислоты, добавляют 50—70 см^3 воды, доводят до кипения, кипятят 5—7 мин.

Затем раствор фильтруют через фильтрующий тигель, предварительно высушенный до постоянной массы и взвешенный с погрешностью не более 0,0002 г.

Остаток на фильтре промывают раствором соляной кислоты 1 : 20, затем горячей водой до отсутствия хлор-иона (проба с раствором азотнокислого серебра).

Фильтрат и промывные воды переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доводят водой до метки, перемешивают.

Раствор А используют для проведения анализов по пп.4.3.1; 4.3.2; 4.5; 4.7.

Фильтрующий тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу при температуре 105—110 °С до постоянной массы.

4.4.3. *Обработка результатов*

Массовую долю нерастворимого в соляной кислоте остатка (X_4) в процентах вычисляют по формуле

$$X_4 = \frac{m_1 \ 100}{m},$$

где m_1 — масса осадка после высушивания, г;

m — масса навески двуокиси марганца, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,02 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.5. Определение массовой доли железа

4.5.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Фотоэлектроколориметр, погрешность показания которого по шкале коэффициента пропускания не превышает ±1 %.

Колба мерная 2—100—2 по ГОСТ 1770.

Пипетка 2—2—10 ГОСТ 29169.

Цилиндр мерный 1—10 ГОСТ 1770.

Кислота сульфосалициловая по ГОСТ 4478, ч.д.а., водный раствор с массовой долей 10 %.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, раствор с массовой долей 25 %.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор с массовой долей 10 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Раствор Б, содержащий 1 мг железа в 1 см^3, готовят по ГОСТ 4212;

раствор, содержащий 0,01 мг железа, готовят разбавлением раствора Б.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.5.2. *Построение градуировочного графика*

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ вводят соответственно 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0, 9,0 и 10,0 $см^3$ раствора, содержащего 0,01 $мг/см^3$ железа, затем цилиндром добавляют по 10 $см^3$ гидроксиламина гидрохлорида, 10 $см^3$ сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют аммиаком до неизменяющейся желтой окраски, доводят водой до метки и перемешивают (растворы сравнения). Одновременно в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ готовят контрольный раствор, не содержащий железа.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов сравнения по отношению к контрольному раствору на фотоэлектроколориметре при λ = 410—435 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержание железа в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им оптические плотности.

Для построения каждой точки графика вычисляют среднее значение оптической плотности из трех параллельных определений. Градуировочный график должен иметь вид прямой линии.

4.5.3. *Проведение анализа*

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают аликвотную часть анализируемого раствора А (см. п.4.4.2), содержащего от 0,01 до 0,1 мг железа, добавляют цилиндром 10 $см^3$ гидроксиламина гидрохлорида, 10 $см^3$ сульфосалициловой кислоты и нейтрализуют аммиаком до неизменяющейся желтой окраски. Раствор доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают. Параллельно готовят контрольный раствор, который содержит те же реактивы, за исключением анализируемого раствора А.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора по отношению к контрольному раствору на фотоэлектрокалориметре при λ = 410—435 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученной оптической плотности, пользуясь градуировочным графиком, находят содержание железа в анализируемой пробе.

4.5.4. *Обработка результатов*

Массовую долю железа (X_5) в процентах вычисляют по формуле

$$X_5 = \frac{m_1 \ 250 \ 100}{V \ m \ 1000},$$

где m_1 — масса железа, найденная по градуировочному графику, мг;

V — объем анализируемого раствора А, отобранный для анализа, см^3;

m — масса навески двуокиси марганца (см. п.4.4.2), г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,02 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.6. **(Исключен, Изм. № 1).**

4.7. Определение массовой доли сульфатов

4.7.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Тигель фарфоровый по ГОСТ 9147.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленная 1 : 1.

Барий хлористый по ГОСТ 4108, х.ч., раствор с массовой долей 10 %.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 2 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.7.2. *Проведение анализа*

100 см^3 раствора А (п.4.4.2) помещают в стакан вместимостью 250 см^3, прибавляют 2 см^3 разбавленной 1 : 1 соляной кислоты, нагревают до кипения и приливают 10 см^3 раствора хлористого бария.

Раствор кипятят 5—10 мин и ставят на 3—4 ч в теплое место. Осадок сернокислого бария количественно переносят на беззольный фильтр (синяя лента) и промывают горячей водой до отсутствия хлор-иона (проба с раствором азотнокислого серебра). Затем фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, прокаленный до постоянной массы в пределах погрешности взвешивания, озоляют и про-

каливают в муфельной печи при температуре 700—800 °С до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

4.7.3. *Обработка результатов*

Массовую долю сульфатов (X_7) в процентах вычисляют по формуле

$$X_7 = \frac{m_1 \ 0{,}4120 \ 250 \ 100}{100 \ m},$$

где m_1 — масса осадка сернокислого бария, г;

0,4120 — коэффициент пересчета сернокислого бария на SO_4;

m — масса навески двуокиси марганца по п.4.4.2, г.

За результаты анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,05 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.8. Определение массовой доли гигроскопической влаги

Содержание гигроскопической влаги определяют по ГОСТ 14870, разд.3. Масса навески двуокиси марганца 1 г.

4.9. Определение массовой доли свинца

4.9.1. *Атомно-абсорбционный метод*

4.9.1.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2—100 (500) ГОСТ 1770.

Лампа с полым катодом ЛСП-1 или аналогичная по характеристикам.

Атомно-абсорбционный спектрофотометр «Сатурн» или аналогичный по характеристике прибор.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Раствор А, содержащий 1 мг свинца в 1 см^3 — готовят по ГОСТ 4212.

Рабочие растворы, содержащие 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мкг свинца в 1 см^3, готовят соответствующим разбавлением раствора А.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Ацетилен газообразный по ГОСТ 5457.

4.9.1.2. *Подготовка к анализу*

Навеску двуокиси марганца около 1 г помещают в стакан вмести-

мостью 250 см³, добавляют 10—15 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании.

Для обесцвечивания раствора вносят 0,5 г щавелевой кислоты. Затем раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивают.

4.9.1.3. *Условия фотометрирования и подготовка прибора*

Настройка прибора производится в соответствии с его инструкцией по эксплуатации.

Условия фотометрирования свинца:

длина волны — 283,3 нм;

ширина щели — 0,2 мм.

Перед зажиганием пламени необходимо проверить герметичность соединительных узлов подачи газа и воздуха, проверить уровень воды в гидрозатворе, заземление и работу вытяжной вентиляции.

4.9.1.4. *Проведение анализа*

Массовую долю свинца определяют по методу ограничивающих стандартных растворов.

Фотометрируют серию рабочих растворов, затем анализируемую пробу. Если показание анализируемой пробы окажется большим, чем показание стандартного раствора, содержащего 5,0 мкг свинца в 1 см³, делают соответствующее разбавление анализируемой пробы дистиллированной водой.

Затем по показанию анализируемой пробы подбирают два таких рабочих раствора, между показаниями которых находится показание раствора анализируемой пробы.

Повторяют измерения выбранных растворов в обратном порядке и берут среднее значение двух полученных показаний.

4.9.1.5. *Обработка результатов*

Концентрацию свинца (c) в мкг/см³ вычисляют по формуле

$$c = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)(Y - Y_1)}{(Y_2 - Y_1)},$$

где c_1 — концентрация менее концентрированного раствора свинца, мкг/см³

c_2 — концентрация более концентрированного раствора свинца, мкг/см³;

Y — показание раствора анализируемой пробы;

Y_1 — показание менее концентрированного раствора свинца;

Y_2 — показание более концентрированного раствора свинца.

Массовую долю свинца (X_8) в процентах вычисляют по формуле

$$X_8 = \frac{0{,}01 \ c \ K}{m},$$

где c — концентрация свинца, мкг/см^3;

K — кратность разбавления анализируемой пробы;

m — масса навески двуокиси марганца, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 10 % относительно среднего результата определяемой величины.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.9.2. *Полярографический метод*

4.9.2.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Полярограф универсальный ПУ-1 или ППТ-1.

Колба коническая вместимостью 250 см^3.

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Колбы мерные 2(1) — (25, 100, 1000) — 2 ГОСТ 1770.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026, средней плотности.

Ртуть по ГОСТ 4658, марка РО.

Азот по ГОСТ 9293.

Аргон по ГОСТ 10157.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос.ч., концентрированная, разбавленная 1 : 1, раствор c (HCl)=1 моль/дм^3 (1 н.)

Гидразин солянокислый по ГОСТ 22159, х.ч.

Кальций хлористый, 30 %-ный раствор, плотность при 18 °С — 1,23 г/см^3, pH=4,5—5,0.

Свинец по ГОСТ 22861.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Раствор свинца, содержащий 1 мг свинца в 1 см^3, готовят следующим образом: 1,0 г свинца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют в 20 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1 : 1, при нагревании.

Раствор выпаривают до объема 2—3 см^3, приливают 15 см^3 кон-

центрированной соляной кислоты и вновь выпаривают до небольшого объема. Выпаривание повторяют еще два раза с 5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. К полученному раствору хлорида свинца приливают 250 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1. Раствор нагревают до растворения выпавших кристаллов, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, приливают 250 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, вновь охлаждают, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

4.9.2.2. *Подготовка к анализу*

Готовят раствор А. Для этого 2—3 г двуокиси марганца помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 25—30 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до осветления раствора. Затем раствор упаривают до объема около 5 $см^3$ и добавляют 25 $см^3$ дистиллированной воды, 1,0—1,5 г солянокислого гидразина и кипятят в течение 5 мин. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ (если в двуокиси марганца присутствует графит и сажа, раствор фильтруют через бумажный фильтр), добавляют 50 $см^3$ 1 н. раствора соляной кислоты, доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

4.9.2.3. *Проведение анализа*

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ переносят 2—5 $см^3$ раствора А и доводят до метки 30 %-ным раствором хлористого кальция. Раствор тщательно перемешивают, заливают в электролитическую ячейку и устанавливают следующий режим полярографирования:

вид полярографии — переменнотоковый,

амплитуда — 4 мВ,

регистрация — таст,

начальное поляризующее напряжение — 0,3 В,

скорость развертки — 2 мВ/с,

синхронизация —1.

Снимают полярограмму и измеряют высоту полученного пика.

Порядок операций при снятии полярограммы, подбор задержки и диапазона тока изложены в инструкции по эксплуатации полярографа ПУ-1 и самопишущего потенциометра ЛКП-4.

Готовят раствор Б. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ переносят 2—5 $см^3$ раствора А и 0,1—0,5 $см^3$ раствора свинца с таким расчетом, чтобы пик свинца увеличился в два-три раза, затем доводят 30 %-ным раствором хлористого кальция до метки. Раствор тщатель-

но перемешивают, снимают полярограмму и измеряют высоту полученного пика.

4.9.2.4. *Обработка результатов*

Массовую долю свинца (X_9) в процентах вычисляют по формуле

$$X_9 = \frac{h \ V_{ст} \ c_{ст} \ 100 \ 100}{(H - h) \ m \ V},$$

где h — высота пика свинца анализируемого раствора, мм;

$V_{ст}$ — объем раствора свинца, добавленного в анализируемый раствор, см^3;

$c_{ст}$ — концентрация раствора свинца, г/см^3;

H — суммарная высота пика свинца анализируемого раствора и добавленного раствора свинца, мм;

m — масса навески двуокиси марганца (см. п. 4.9.2.2) г;

V — объем раствора анализируемой пробы, отобранной для полярографирования, см^3.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 15 % относительно среднего результата определяемой величины.

При возникновении разногласий определение массовой доли свинца проводят атомно-абсорбционным методом.

4.10. Определение массовой доли сурьмы

4.10.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Полярограф универсальный ПУ-1 или ППТ-1.

Колба коническая вместимостью 250 см^3.

Колба мерная 2—1000—2 ГОСТ 1770.

Склянка СН-1—200 ГОСТ 25336.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Ртуть по ГОСТ 4658, марка РО.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ос.ч.

Азот по ГОСТ 9293.

Аргон по ГОСТ 10157.

Сурьма по ГОСТ 1089, марка СУ00.

Раствор сурьмы, содержащий 0,1 мг в 1 см^3 , готовят следующим образом: 0,1 г сурьмы помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и растворяют в 20 см^3 концентрированной серной кислоты,

охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

4.10.2. *Проведение анализа*

50 см^3 раствора А (см. п. 4.9.2.2) помещают в склянку и пропускают аргон в течение 10—15 мин, после чего раствор заливают в электролитическую ячейку и устанавливают следующий режим работы:

вид полярографии — переменнотоковый,

амплитуда — 4 мВ,

регистрация — таст,

начальное поляризующее напряжение — 0В,

скорость развертки — 2 мВ/с,

синхронизация — 1.

Снимают полярограмму и измеряют высоту полученного пика.

Порядок операций при снятии полярограммы, подбор задержки, диапазона тока изложены в инструкции по эксплуатации полярографа ПУ-1 и самопишущего потенциометра ЛКП-4.

Готовят раствор Б. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 см^3 переносят 0,1—0,5 см^3 раствора сурьмы, доливают до метки раствором А (см. п. 4.9.2.2), снимают полярограмму и измеряют высоту полученного пика.

4.10.3. *Обработка результатов*

Массовую долю сурьмы (X_{10}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{10} = \frac{h \; V_{ст} \, c_{ст} \; 100 \; 100}{(H - h) \; m \; 25},$$

где h — высота пика сурьмы в анализируемом растворе, мм;

$V_{ст}$ — объем раствора сурьмы, добавленного в анализируемую пробу, см^3;

$c_{ст}$ — концентрация раствора сурьмы, г/см^3;

H — суммарная высота пика сурьмы анализируемого раствора и добавленного раствора сурьмы, мм;

m — масса навески двуокиси марганца (см. п. 4.9.2.2), г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 30 % относительно среднего результата определяемой величины.

4.11. Определение массовой доли мышьяка

4.11.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Колба мерная 2—100—2 ГОСТ 1770.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, концентрированная.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.11.2. *Подготовка пробы*

5 г двуокиси марганца помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, приливают 30 $см^3$ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают до полного растворения навески. Стекло снимают, обмывают водой, промывные воды сливают в тот же стакан и выпаривают почти досуха. Затем обмывают стенки стакана небольшим количеством воды, после охлаждения раствор переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают. 10 $см^3$ полученного раствора помещают в прибор для определения мышьяка, добавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды (общий объем — 30 $см^3$) и далее определяют содержание мышьяка по ГОСТ 10485—75.

Окраску бромнортутной бумажки от анализируемого раствора сравнивают с окраской бромнортутных бумажек, полученных от стандартных проб, содержащих:

2,5 мкг мышьяка (что соответствует 0,0005 % мышьяка в двуокиси марганца);

5 мкг мышьяка (что соответствует 0,001 % мышьяка в двуокиси марганца).

Наблюдаемая окраска бромнортутной бумажки должна быть не интенсивнее окраски бромнортутных бумажек стандартных проб, приготовленных одновременно с анализируемым раствором и содержащих соответственно 2,5 и 5 мкг мышьяка и те же количества применяемых реактивов.

4.12. Определение массовой доли меди, никеля, кобальта

4.12.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Атомно-абсорбционный спектрофотометр «Сатурн».

Стакан В-1—250 ТХС ГОСТ 25336.

Стакан Н-1—50 ТХС ГОСТ 25336.

Цилиндр 2—50 ГОСТ 1770.

Пипетка 9—2—1 (10) ГОСТ 29169.

Колбы мерные 2—100 (500) ГОСТ 1770.

Весы аналитические с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Кислота соляная по ГОСТ 14261, ос.ч. 20—4.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Растворы А, содержащие 1 мг/см^3 меди, кобальта или никеля, готовят по ГОСТ 4212.

Стандартные растворы, содержащие 0,2; 0,5 и 1,0 мкг/см^3 меди, а также 1; 2 и 5 мкг/см^3 кобальта и никеля, готовят соответствующим разбавлением дистиллированной водой растворов А.

4.12.2. *Проведение анализа*

Около 5 г двуокиси марганца помещают в стакан вместимостью 250 см^3, смачивают дистиллированной водой и добавляют 25 см^3 соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании, затем раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Включают спектрофотометр по однолучевой схеме с учетом неатомного поглощения в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Условия фотометрирования приведены в табл.2.

Таблица 2

Элемент	Длина волы, нм	Щель, мм	Расход ацетилена, дм^3/ч	Расход воздуха, дм^3/ч
Медь	324,8	0,1	135	700
Кобальт	240,7	0,1	130	680
Никель	232,0	0,1	130	680

Фотометрируют стандартный раствор определяемого элемента, затем раствор анализируемой пробы, разбавленный дистиллированной водой в два раза. Сравнивают полученные значения оптических плотностей.

Затем в стакан вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 раствора анализируемой пробы и 5 см^3 стандартного раствора определяемого элемента, оптическая плотность которого в 3—3,5 раза больше оптической плотности анализируемой пробы, разбавленной водой в два раза. Фотометрируют по три раза приготовленный раствор и раствор анализируемой пробы, разбавленный водой в два раза. Находят среднее арифметическое значение оптических плотностей этих растворов.

4.12.3. *Обработка результатов*

Концентрацию определяемого элемента (c) в мкг/см^3 вычисляют по формуле

$$c = \frac{D \; c_{ст}}{D_1 - D},$$

где D — среднее арифметическое значение оптической плотности раствора анализируемой пробы, разбавленной водой;

D_1 — среднее арифметическое значение оптической плотности раствора анализируемой пробы и добавленного стандартного раствора определяемого элемента;

$c_{ст}$ — концентрация стандартного раствора определяемого элемента, мкг/см^3.

Массовую долю определяемого элемента (X_{11}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{11} = \frac{c}{m \; 100},$$

где c — концентрация определяемого элемента, мкг/см^3;

m — масса навески двуокиси марганца, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 60 % относительно среднего результата определяемой величины.

4.12.1—4.12.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

4.13. Определение pH двуокиси марганца

4.13.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Потенциометр, класс точности не ниже 1,5.

Стакан Н-1—100 ТХС ГОСТ 25336.

Пипетка 9—2—20 ГОСТ 29169.

Мешалка магнитная.

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2.

Калия гидроокись по ГОСТ 24363, х.ч., раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч., раствор с массовой долей 10 %.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, х.ч., раствор c (KCl)=0,1 моль/дм^3 (0,1 н.), pH=(7,0±0,1), готовят следующим образом: 0,1 н. раствор хлористого калия, при необходимости, доводят до pH=7 10 %-ным раствором соляной кислоты или 10 %-ным раствором гидроокиси калия.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.13.2. *Проведение анализа*

1 г двуокиси марганца помещают в стакан, добавляют пипеткой 20 см^3 0,1 н. раствора хлористого калия (pH=(7,0±0,1) и перемешивают в течение 30 мин на магнитной мешалке. После отстаивания пробы в раствор опускают стеклянный электрод, подключают его к клеммам потенциометра и измеряют pH раствора.

За результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,2 при доверительной вероятности P=0,95.

4.14. Определение фракционного состава

4.14.1. *Проведение анализа*

Навески двуокиси марганца массой 100 г взвешивают с погрешностью не более 0,1 г и просеивают через сита с сетками 02, 0071, 004 по ГОСТ 6613. Каждую фракцию взвешивают.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.14.2. *Обработка результатов*

Фракционный состав двуокиси марганца (X_{12}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{12} = \frac{m_1 \ 100}{m},$$

где m_1 — масса двуокиси марганца, прошедшая через сито, г;

m — масса навески двуокиси марганца, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 0,3 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.15. Определение кристаллической модификации

4.15.1 *Приборы*

Дифрактометр рентгеновский типа ДРОН-2,0, ДРОН-3,0 или другой с аналогичными характеристиками.

Трубка рентгеновская с медным анодом.

Монохроматор кварцевый на дифрагированном пучке

4 15 2 *Проведение анализа*

Пробу двуокиси марганца насыпают в кювету и уплотняют

Режим съемки

напряжение 40 кВ,

ток трубки 20—25 мА,

скорость вращения счетчика 1 град/мин

По дифракционным максимумам рентгенограммы и известным соотношениям определяют межплоскостные расстояния $\left(\frac{d}{n}\right)$ в А, которые должны соответствовать межплоскостным расстояниям γ-MnO_2 (1,38, 1,63, 2,11, 2,42, 3,96) Присутствие линии 3,96 не обязательно

Возможно присутствие линии с $\frac{d}{n}$ = 3,10—3,13 Å

Площади соответствующих линий аппроксимируются треугольником от линии фона и вычисляются как произведение высоты линии на ширину на половине высоты

Продукт соответствует требованиям стандарта, если отношение площади, соответствующей линии 3,10—3,13 А к площади линии 2,40—2,42 А не превышает 0,15

4 16 Определение удельной поверхности

4 16 1 *Аппаратура и реактивы*

Сосуд Дьюара вместимостью 0,5 $дм^3$

Баллон для гелия, аргона по ГОСТ 9731

Шприц медицинский вместимостью 1—2 $см^3$

Весы лабораторные с пределом взвешивания от 0,2 мг до 200 г по ГОСТ 24104, класс 2

Секундомер 51СД по ГОСТ 5072 или аналогичный по точности

Хроматограф с детектором по теплопроводности

Колонка стеклянная длинои 140 мм, внутренним диаметром 8 мм

Катарометр четырехплечный с сопротивлением плеча (136±2) Ом

Самописец с диапазоном переключении 320, 640, 1280, 2560, 5120 мВ

Гелий газообразный, высшей очистки

Аргон газообразный по ГОСТ 10157

Ацетон по ГОСТ 2603

Спирт этиловый ректификованный технически по ГОСТ 18300

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709

4 16 2 *Подготовка к анализу*

К входу газовой линии блока подготовки газа присоединяют

металлический тройник с помощью куска вакуумного шланга. К другим концам тройника присоединяют штуцера гелиевого и аргонового редукторов, соединенных с соответствующими баллонами.

В термостат устанавливают стеклянную колонку, которая была предварительно вымыта водой, спиртом, ацетоном. Всю систему в течение 1—2 ч продувают гелием 5—10 дм³/ч при температуре 110 °С. Затем отключают газ и обогрев.

В охлажденную колонку помещают пробу двуокиси марганца массой не более 0,3 г. Оба конца колонки слегка тампонируют стеклянной ватой.

Колонку с анализируемой пробой устанавливают в термостате, включают обогрев до 110—120 °С, продувают гелием 1—2 дм³/ч в течение 1 ч, затем обогрев отключают. При комнатной температуре устанавливают строго определенный расход газа-носителя (гелия) — 2,7 дм³/ч и сорбтива (аргона) — 0,3 дм³/ч. Затем включают потенциометр, устанавливают шкалу измерений, включают ток катарометра — 180 мА и устанавливают нуль самописца.

Монтаж, наладку и вывод прибора на рабочий режим производят в соответствии с правилами по монтажу и эксплуатации хроматографа, прилагаемыми к прибору.

4.16.3. *Калибровка катарометра*

При заданном режиме в хроматограф через дозирующее устройство подают последовательно различные объемы аргона и фиксируют по секундомеру время выхода вершины пика, который выписывает на ленте самописец (скорость ленты 360 мм/ч). Шприц заполняют аргоном из вакуумного шланга (на участке линии редуктор—тройник, см. п. 4.16.2).

Шприц промывают три-пять раз, затем отбирают пробу и хроматографируют ее. Полученные результаты заносят в табл.3.

Таблица 3

Объем аргона при номинальных условиях, $см^3$	Время выхода вершины пика, с	Площадь пика, $см^2$	Расход аргона, $дм^3/ч$	Отношение объема аргона к площади пика, $см^3/см^2$

По полученным данным строят график зависимости площади пика от расхода аргона, а по данным отношения объема аргона к

площади пика рассчитывают среднеквадратическое отклонение калибровки хроматографа. Оно не должно превышать ±5 %.

4.16.4. *Проведение анализа*

При отсутствии криостата используют сосуд Дьюара, в который наливают жидкий азот и постепенно погружают колонку с образцом.

После возвращения пера самописца в исходное положение включают движение ленты, быстро снимают сосуд Дьюара, погружают колонку в стакан с водой комнатной температуры. Перо самописца напишет десорбционный пик. Таким образом, для одного образца снимают 3—4 десорбционные хроматограммы, среднее квадратическое отклонение которых не должно превышать 5 %. Полученные результаты помещают в табл.4.

Таблица 4

Количество снятых хроматограмм	Средняя площадь пика, $см^2$	Среднее квадратическое отклонение, %

4.16.5. *Обработка результатов*

Удельную поверхность двуокиси марганца в $м^2/г$ вычисляют по формуле

$$\rho = 4{,}17 \cdot V \cdot \left(1 - \frac{76}{P_s}\right)\left(\frac{1 + P_s - 76}{4560}\right),$$

где V — объем десорбционного аргона, $см^3/г$, определяют, умножая среднюю площадь пика (см. табл.4) на отношение объема аргона к площади пика (см.табл.3);

P_s — парциальное давление аргона в процессе десорбции, ГПа, вычисляют по формуле

$$P_s = \frac{V_1}{V_2} \cdot 1013,$$

где V_1 — расход аргона находят по графику (см. п.4.16.3), $дм^3/ч$;

V_2 — общий расход газовой смеси вычисляют по формуле

$$V_2 = V_1 + 2{,}7.$$

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух

параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 15 % относительно среднего результата определяемой величины.

4.17. Определение массовой доли титана с применением динатриевой соли хромотроповой кислоты

4.17.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Фотоэлектроколориметр, погрешность показания которого по шкале коэффициента пропускания не превышает 1 %.

Электроплитка по ГОСТ 14919.

Стакан В-1(2)—100 ТС по ГОСТ 25336.

Колбы 1(2)—50—2; 1(2)—100—2; 1(2)—1000—2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 2—2—10; 6(7)—2—5 по ГОСТ 29169.

Воронка В-36—80 ХС по ГОСТ 25336.

Цилиндр 1(3)—25 по ГОСТ 1770.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее (X издание, статья 6), раствор с массовой долей 2 %.

Хромотроповой кислоты динатриевая соль 2-водная по ТУ 6—09—3749, раствор с массовой долей 1 %, готовят следующим образом: 1 г динатриевой соли хромотроповой кислоты растворяют в воде, прибавляют 20 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют раствор до объема 100 $см^3$, раствор хранят в темной банке.

Кислота уксусная по ГОСТ 61 концентрированная.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Ацетатно-буферный раствор, готовят следующим образом: 4 г натрия гидроокиси (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в небольшом количестве воды, прибавляют 34 $см^3$ уксусной кислоты, доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 концентрированный.

Кислота серная по ГОСТ 4204 концентрированная.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, концентрированная и разбавленная 1 : 4.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Титана диоксид по ТУ 6—09—3811, ос.ч.

Раствор А, содержащий 1 мг/см^3 титана, готовят по ГОСТ 4212, соответственно увеличив навеску, либо следующим образом: 0,167 г двуокиси титана (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до третьего десятичного знака) и 4 г серно-кислого аммония (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до первого десятичного знака) помещают в стакан, прибавляют 8,8 см^3 серной кислоты, перемешивают, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают на плитке с асбестом до полного растворения (в течение 3—5 часов). Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем водой до метки и перемешивают.

Раствор Б, содержащий 0,01 мг/см^3 титана, готовят соответствующим разбавлением раствора А.

4.17.2. *Построение градуировочного графика*

В стаканы пипеткой вносят 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 см^3 раствора Б, что соответствует 0,005; 0,01; 0,02; 0,025 мг титана, прибавляют 20 см^3 дистиллированной воды, 2 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и нагревают до появления белых паров. Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3, прибавляют 2 см^3 раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, доводят до pH=2 (раствором соляной кислоты 1 : 4 по индикаторной бумаге), прибавляют 10 см^3 ацетатно-буферного раствора, доливают до метки водой и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов по отношению к контрольному раствору, содержащему указанные выше реактивы, кроме стандартного раствора Б, при длине волны λ=460 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения массы титана, содержащиеся в стандартных растворах, в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности трех параллельных определений. Градуировочный график должен иметь вид прямой линии.

4.17.3. *Проведение анализа*

Около 1,5 г двуокиси марганца (результат взвешивания в граммах

записывают с точностью до второго десятичного знака), помещают в стакан, прибавляют 30 см³ концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают до полного растворения твердых частиц.

Стекло снимают, обмывают водой и выпаривают раствор до влажных солей. Охлаждают, прибавляют 25 см³ воды, перемешивают до растворения осадка и фильтруют через двойной фильтр, обмывая стенки стакана водой, в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

10 см³ полученного раствора вносят пипеткой в стакан, прибавляют 10 см³ воды, 2 см³ аскорбиновой кислоты, нагревают до появления белых паров, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 2 см³ раствора динатриевой соли хромотроповой кислоты, доводят до pH=2 (раствором аммиака или соляной кислоты 1 : 4 по индикаторной бумаге). Далее поступают, как при построении градуировочного графика.

4.17.4. *Обработка результатов*

Массовую долю титана (X_{13}) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{13} = \frac{m_1 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot V \cdot 1000},$$

где m_1 — масса титана, найденная по градуировочному графику, мг;

m — масса навески двуокиси марганца, г;

V — объем анализируемого раствора, отобранный для анализа, см³

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,002 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ±0,001 % при доверительной вероятности P=0,95.

4.17а. Определение массовой доли титана с применением диантипирилметана

4.17а.1. *Аппаратура, реактивы и растворы*

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г.

Фотоэлектроколориметр, погрешность показания которого по шкале коэффициента пропускания не превышает 1 %.

Набор гирь Г-2—210 по ГОСТ 7328.

Электроплитка по ГОСТ 14919.

Стаканчик для взвешивания по ГОСТ 25336.

Пипетки 2—2—2; 6—5—2; 6—2—10 по ГОСТ 29169.

Колбы мерные 2—50—2; 2—100—2 по ГОСТ 1770.

Цилиндр 1—25 по ГОСТ 1770.

Стакан В-1—100 ТС по ГОСТ 25336.

Часовое стекло.

Кислота аскорбиновая по Государственной фармакопее (X издание, статья 6), раствор с массовой долей 10 %.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а., концентрированная, раствор концентрации c (HCl)=2 моль/дм^3 (2 н.).

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч., концентрированная.

Диантипирилметан по ТУ 6—09—3835, ч.д.а., раствор массовой концентрации 10 г/дм^3 в растворе соляной кислоты концентрации c (HCl)=2 моль/дм^3 (2 н.).

Титана диоксид по ТУ 6—09—3811, ос.ч.

Аммоний серно-кислый по ГОСТ 3769.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч.д.а.

Раствор А, содержащий 1 мг/см^3 титана, готовят по ГОСТ 4212, соответственно увеличив навеску, либо следующим образом: 0,167 г двуокиси титана (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до третьего десятичного знака) и 4 г серно-кислого аммония (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до первого десятичного знака) помещают в стакан, прибавляют 8,8 см^3 серной кислоты, перемешивают, накрывают часовым стеклом и осторожно нагревают на плитке с асбестом до полного растворения (в течение 3—5 ч). Раствор охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят объем водой до метки и перемешивают.

Раствор Б, содержащий 0,01 мг/см^3 титана, готовят соответствующим разбавлением раствора А.

4.17а.2. *Построение градуировочного графика*

В пять мерных колб вместимостью по 50 см^3 вносят пипеткой вместимостью 5 см^3 последовательно 1, 2, 3, 4, 5 см^3 раствора Б, по 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты и оставляют стоять на 3 мин

для количественного восстановления железа. В каждую мерную колбу прибавляют по 12 $см^3$ раствора диантипирилметана, доводят до метки раствором соляной кислоты и тщательно перемешивают. Одновременно готовят раствор сравнения, содержащий указанные выше реактивы, кроме стандартного раствора Б. Через 60 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов по отношению к раствору сравнения на фотоэлектроколориметре со светофильтром при длине волны λ=400 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс значения массы титана в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности трех параллельных определений. Градуировочный график должен иметь вид прямой линии.

4.17а.3. *Проведение анализа*

Навеску массой 1—2 г (результат взвешивания в граммах записывают с точностью до второго десятичного знака) помещают в стакан, вносят цилиндром 25 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают на электроплитке до полного исчезновения частиц осадка. Стекло снимают, обмывают дистиллированной водой и выпаривают раствор до влажных солей. Остаток растворяют в 20 $см^3$ дистиллированной воды и количественно переносят в мерную колбу на 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 2—5 $см^3$ (в зависимости от содержания титана) раствора в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$, 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты и оставляют стоять 3 мин. Затем прибавляют 12 $см^3$ раствора диантипирилметана и доводят раствор до метки раствором соляной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$, перемешивают. Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора при условиях, указанных в п. 4.17.2а. Раствор сравнения готовят так же, как при построении градуировочного графика.

4.17а.4. *Обработка результатов*

Массовую долю титана (X_{14}) вычисляют по формуле

$$X_{14} = \frac{m_1 \ 100 \ 100}{m \ V \ 1000},$$

где m_1 — масса титана, найденная по градуировочному графику, мг;

m — масса навески, г;

V — объем анализируемого раствора, отобранный для анализа, см^3.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает допускаемое расхождение, равное 0,002 %.

Допускаемая абсолютная суммарная погрешность результата анализа ±0,001 % при доверительной вероятности P=0,95.

Примечание. При отсутствии аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя железа (III) можно использовать гидроксиламина гидрохлорид Если аскорбиновая кислота лучше действует как восстановитель в кислой среде (pH=0—1), то гидроксиламина гидрохлорид восстанавливает железо (III) в течение нескольких минут в слабокислой среде (pH=3—4)

Допускается применение инструментальных методов определения, обеспечивающих точность определения не ниже арбитражной.

При возникновении разногласий определение массовой доли титана проводят с применением динатриевой соли хромотроповой кислоты.

4.18. Допускается применение других средств измерения с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками не хуже, а также реактивов по качеству не ниже указанных.

4.17—4.18. **(Введены дополнительно, Изм. № 1).**

5. УПАКОВКА, МАРКИРОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

5.1. Двуокись марганца для химических источников тока упаковывают в мешки из битумированной, влагопрочной или ламинированной полиэтиленом бумаги открытого или закрытого типа, а также в импортные мешки с характеристиками прочности не ниже установленных ГОСТ 2226; в стальные барабаны по ГОСТ 5044 тип I, исполнение $А_2$, лакированные внутри, объемом не более 25 дм^3; картонно-навивные барабаны по ГОСТ 17065, типы I, II, объемом

не более 25 $дм^3$ с полиэтиленовым вкладышем. Масса нетто 50 кг. Допускаемые отклонения массы упаковочной единицы продукции ±5 %, массы партии ±3 %.

Бумажные мешки открытого типа зашивают машинным способом, полиэтиленовые вкладыши заваривают.

По согласованию с потребителем допускается упаковывать двуокись марганца в мягкие специализированные контейнеры типа МК-0,5л, выпускаемые по нормативно-технической документации.

5.2. Транспортная маркировка груза — по ГОСТ 14192 с нанесением знака опасности по ГОСТ 19433 (класс 5, подкласс 5.1, шифр группы 5102).

5.1, 5.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1).**

5.2а. Маркировка, характеризующая продукцию, должна содержать следующие данные:

наименование предприятия-изготовителя и его товарный знак;

наименование продукта и сорт;

номер партии и дату изготовления;

массу нетто;

обозначение настоящего стандарта.

Маркировку наносят с помощью трафарета несмываемой краской или наклеиванием ярлыка.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

5.3. Двуокись марганца транспортируют всеми видами транспорта (кроме авиации) в крытых транспортных средствах в соответствии с правилами перевозки грузов, действующими на данном виде транспорта.

Перевозка двуокиси марганца по железной дороге осуществляется повагонными отправками.

Контейнеры разрешается перевозить в автомашинах.

Двуокись марганца, упакованная в мешки и барабаны, должна транспортироваться пакетами в соответствии с ГОСТ 21650, ГОСТ 24597, ГОСТ 26663.

Схемы пакетирования согласовывают в установленном порядке.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

5.4. Двуокись марганца хранят в крытых складских помещениях.

6. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

6.1. Изготовитель гарантирует соответствие всего выпускаемого продукта требованиям настоящего стандарта при соблюдении потребителем условий хранения.

6.2. Гарантийный срок хранения — 1 год со дня изготовления.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности СССР**

РАЗРАБОТЧИКИ

Г.В. Погорельская, В.М. Маркова, Е.П. Черемухин

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.06.83 № 2542**

3. **Периодичность проверки — 5 лет**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта подпункта
ГОСТ 12.1.005—88	2.1
ГОСТ 12.1.007—76	2.2, 2.8
ГОСТ 12.4.021—75	2.6
ГОСТ 12.4.028—76	2.5
ГОСТ 342—77	4.3.1.1
ГОСТ 1089—82	4.10.1
ГОСТ 1277—75	4.4.1, 4.7.1
ГОСТ 1770—74	4.2.1, 4.3.1.1, 4.4.1, 4.5.1, 4.9.1.1, 4.9.2.1, 4.10.1, 4.11.1, 4.12.1
ГОСТ 2226—88	5.1
ГОСТ 2603—79	4.16.1
ГОСТ 3118—77	4.4.1, 4.7.1, 4.9.1.1, 4.11.1, 4.13.1
ГОСТ 3760—79	4.5.1
ГОСТ 4108—72	4.7.1
ГОСТ 4204—77	4.2.1, 4.3.1.1, 4.7.1, 4.10.1
ГОСТ 4212—76	4.5.1, 4.9.1.1, 4.12.1
ГОСТ 4234—77	4.13.1
ГОСТ 4461—77	4.9.2.1
ГОСТ 4478—78	4.5.1
ГОСТ 4658—73	4.9.2.1, 4.10.1
ГОСТ 5044—79	5.1
ГОСТ 5456—79	4.5.1
ГОСТ 5457—75	4.9.1.1, 4.12.1
ГОСТ 6613—86	4.14.1
ГОСТ 6709—72	4.2.1, 4.3.1.1, 4.3.2.1, 4.4.1, 4.5.1, 4.7.1, 4.9.1.1, 4.9.2.1, 4.10.1, 4.11.1, 4.12.1, 4.16.1
ГОСТ 9147—80	4.7.1

Продолжение

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 9293—74	4.9.2.1, 4.10.1
ГОСТ 9731—79	4.16.1
ГОСТ 10157—79	4.9.2.1, 4.10.1, 4.16.1
ГОСТ 10262—73	4.3.2.1
ГОСТ 10485—75	4.11.2
ГОСТ 12026—76	4.9.2.1
ГОСТ 14192—77	5.2
ГОСТ 14261—77	4.9.2.1, 4.12.1
ГОСТ 14870—77	4.8
ГОСТ 17065—94	5.1
ГОСТ 18300—87	4.16.1
ГОСТ 19433—88	5.2
ГОСТ 20010—93	2.5
ГОСТ 20490—75	4.2.1, 4.3.1.1, 4.3.2.1
ГОСТ 21650—76	5.3
ГОСТ 22159—76	4.9.2.1
ГОСТ 22180—76	4.2.1, 4.9.1.1
ГОСТ 22861—93	4.9.2.1
ГОСТ 24104—88	4.2.1, 4.4.1, 4.7.1, 4.9.1.1, 4.9.2.1, 4.10.1, 4.11.1, 4.12.1, 4.13.1, 4.16.1
ГОСТ 24363—80	4.13.1
ГОСТ 24597—81	5.3
ГОСТ 25336—82	4.3.1.1, 4.4.1, 4.7.1, 4.9.1.1, 4.9.2.1, 4.10.1, 4.11.1, 4.12.1, 4.13.1
ГОСТ 26663—85	5.3
ГОСТ 29169—91	4.2.1, 4.3.1.1, 4.3.2.1, 4.5.1, 4.12.1, 4.13.1, 4.17.1
ГОСТ 29252—91	4.2.1, 4.3.1.1, 4.3.2.1

5. Ограничение срока действия снято по решению Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (№ 4—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1996 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в марте 1989 г., мае 1992 г. (ИУС 7—89, 8—92)

Редактор *Р С Федорова*
Технический редактор *В Н Прусакова*
Корректор *В И Кануркина*
Компьютерная верстка *С В Рябовой*

Изд лиц № 021007 от 10 08 95 Сдано в набор 18 02 97 Подписано в печать 17 03 97
Усл печ л 2,09 Уч -изд л 1,80 Тираж 131 экз С293 Зак 215

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер , 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип "Московский печатник"
Москва, Лялин пер , 6

gost.e-ecolog.ru