Группа В59

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ И ИХ ОКИСИ

Методы определения марганца

ГОСТ 23862.23—79

Rare-earth metals and their oxides.
Methods of determination of manganese

МКС 77.120.99
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 октября 1979 г. № 3989 дата введения установлена

01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

Настоящий стандарт устанавливает визуальный колориметрический и кинетический методы определения марганца (от $5 \cdot 10^{-6}$ % до $1 \cdot 10^{-4}$ %) в редкоземельных металлах и их окисях (кроме церия и его двуокиси) с предварительным отделением марганца и визуальный колориметрический метод (от $5 \cdot 10^{-5}$ % до $2 \cdot 10^{-4}$ %) в лантане, самарии, европии, гадолинии, диспрозии, тулии, иттербии, лютеции, иттрии и их окисях.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 23862.0—79.

2. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на окислении марганца периодатом в азотнокислой среде в присутствии фосфатов и кобальта. Содержание марганца находят сравнением интенсивности окраски раствора пробы с интенсивностью окраски растворов сравнения.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Набор цилиндров для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками высотой 200 мм и диаметром 8 мм.

Стаканы химические вместимостью 50 $см^3$.

Стекло часовое.

Колбы мерные вместимостью 100 $см^3$.

Плитка электрическая.

Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125—84; 6 и 3 моль/$дм^3$ растворы.

Кислота фосфорная по ГОСТ 6552—80, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77; 0,001 моль/$дм^3$ раствор.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

Калия периодат, раствор с концентрацией 20 г/$дм^3$ в 3 моль/$дм^3$ азотной кислоте, водный раствор с концентрацией 2 г/$дм^3$ (прокипяченный).

Кобальт азотнокислый по ГОСТ 4528—78, ч. д. а., раствор с концентрацией 10 г/$дм^3$.

Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Издание с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1985 г. (ИУС 7—85).

gost.e-ecolog.ru

Стандартный раствор марганца (запасной), содержащий 0,1 мг/см^3 марганца: 0,0439 г сернокислого марганца растворяют в 0,001 моль/дм^3 серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки 0,001 моль/дм^3 серной кислотой.

Раствор марганца, содержащий 1 мкг/см^3 марганца, готовят в день употребления разбавлением запасного раствора водой, к которой добавлено 2—3 капли 6 моль/дм^3 азотной кислоты, в 100 раз.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Навеску анализируемой пробы массой 1 г помещают в стакан вместимостью 50 см^3, смачивают 2—3 см^3 воды, приливают 4 см^3 6 моль/дм^3 азотной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и растворяют при умеренном нагревании. По окончании растворения снимают часовое стекло и упаривают раствор до влажных солей. Остаток растворяют в 1,5 см^3 6 моль/дм^3 азотной кислоты, приливают две капли фосфорной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 см^3 раствора периодата калия с концентрацией 20 г/дм^3 в 3 моль/дм^3 азотной кислоте. Стакан накрывают часовым стеклом, содержимое стакана доводят до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин. При этом объем раствора должен быть не менее 5 см^3, для чего постепенно приливают раствор периодата калия. После охлаждения раствор переводят в цилиндр для колориметрирования, предварительно промытый водным раствором периодата калия с концентрацией 2 г/дм^3. Интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски шкалы сравнения, наблюдая сверху вниз.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.2.2. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 см^3 вводят по 0; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50 и 2,00 см^3 раствора марганца (содержащего 1 мкг/см^3 марганца), добавляют 20 мг окиси соответствующего РЗЭ, содержащей не более $5 \cdot 10^{-5}$ % марганца, приливают 4 см^3 6 моль/дм^3 азотной кислоты и упаривают до ~ 0,1 см^3. Далее приливают 1,5 см^3 6 моль/дм^3 азотной кислоты, две капли фосфорной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 см^3 раствора периодата калия. Стакан накрывают часовым стеклом, содержимое стакана нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин, поддерживая объем не менее 5 см^3 добавлением раствора периодата. После охлаждения растворы переводят в цилиндры для колориметрирования.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

2.3.2. Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$

3. ВИЗУАЛЬНЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ МАРГАНЦА

Метод основан на предварительном концентрировании примеси марганца флокуляцией коллоидных растворов диэтилдитиокарбамата и тиоксината марганца с помощью полиакриламида и последующем определении марганца в виде перманганат-иона.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Цилиндры для колориметрирования из бесцветного стекла с притертыми пробками высотой 200 мм и диаметром 8 мм, предварительно ополаскивают раствором периодата калия в воде с концентрацией 2 г/дм^3.

Стаканы химические вместимостью 100 см^3.
Стекло часовое.
Колбы мерные вместимостью 100 см^3.
Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающим температуру до 800 °С.
Плитка электрическая.
Тигли Гуча, диаметр 15 мм.
Колба Бунзена с водоструйным насосом.
Чашка кварцевая, вместимостью 30 см^3.
Термометр на 50—150 °С.
Бумага универсальная индикаторная.
Фильтр «желтая лента».
Кислота азотная по ГОСТ 11125—84, ос. ч., разбавленная 1 : 1 и 3 моль/дм^3 раствор.
Кислота фосфорная по ГОСТ 6552—80, х. ч.
Кислота серная по ГОСТ 4204—77; 0,001 моль/дм^3 раствор.
Вода деионизованная.
Калия периодат, раствор с концентрацией 20 г/дм^3 в 3 моль/дм^3 азотной кислоте, водный раствор с концентрацией 2 г/дм^3 (прокипяченный).
Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1 : 10.
Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, растворы с концентрациями 20 и 1 г/дм^3.
Натрия 8-меркантохинолинат (тиоксинат), раствор с концентрацией 5 г/дм^3.
Кобальт азотнокислый по ГОСТ 4528—78, ч. д. а., раствор с концентрацией 10 г/дм^3.
Полиакриламид, водный раствор с концентрацией 0,2 г/дм^3.
Марганец сернокислый по ГОСТ 435—77.
Стандартный раствор марганца (запасной), содержащий 0,1 мг/см^3 марганца: 0,0439 г сернокислого марганца растворяют в 0,001 моль/дм^3 серной кислоте и доводят объем раствора в мерной колбе вместимостью 100 см^3 до метки 0,001 моль/дм^3 серной кислотой.
Раствор марганца, содержащий 1 мкг/см^3 марганца, готовят в день употребления разбавлением стандартного (запасного) раствора в 100 раз водой с добавлением 2—3 капель азотной кислоты, разбавленной 1 : 1.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску окиси РЗЭ или металла массой 1—5 г (в зависимости от предполагаемого содержания марганца) помещают в стакан вместимостью 100 см^3, смачивают 2—3 см^3 воды и растворяют в 4—15 см^3 азотной кислоты (1 : 1) при нагревании. Раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в ~ 80 см^3 воды, при этом pH раствора ~ 2—3.

Полученный раствор нагревают до ~ 90 °С, приливают 2,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 20 г/дм^3 (pH полученного раствора 5,5), 5 см^3 раствора полиакриламида. Раствор тщательно перемешивают в течение 2—3 мин, при этом поддерживают температуру ~ 80—90 °С. После перемешивания образуются нерастворимые гелеобразные бурые частицы. Далее содержимое стакана охлаждают до ~ 70 °С, вводят 2 см^3 раствора 8-меркаптохинолината (тиоксината) натрия и вновь тщательно перемешивают в течение 5 мин. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком фильтруют через фильтр «желтая лента», помещенный в тигель Гуча.

Осадок промывают два раза раствором диэтилдитиокарбамата натрия с концентрацией 1 г/дм^3 порциями по 2 см^3, обмывая стенки стакана и тигля. Затем тигель Гуча с осадком помещают в кварцевую чашку вместимостью 30 см^3, досуха сушат осадок в течение 3—5 мин на электроплитке и далее прокаливают осадок в течение 5—7 мин в муфельной печи при 800 °С.

После охлаждения остаток растворяют в кварцевой чашке в 1,5 см^3 азотной кислоты (1 : 1) при умеренном нагревании. В раствор добавляют 2 капли фосфорной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 см^3 раствора периодата калия. В чашку помещают стеклянную бусинку, закрывают часовым стеклом, раствор нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин. Раствор охлаждают и переводят в цилиндр для колориметрирования. Интенсивность окраски сравнивают на белом фоне с интенсивностью окраски шкалы сравнения, наблюдая окраску сверху вниз.

3.2.2. Приготовление шкалы сравнения

В стаканы вместимостью 50 см^3 вводят по 0; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 см^3 раствора марганца (содержащего 1 мкг/см^3 марганца), приливают 1,5 см^3 азотной кислоты (1 : 1), две капли фосфор-

ной кислоты, одну каплю раствора кобальта и 5 см^3 раствора периодата калия в 3 моль/дм^3 азотной кислоте. В стакан помещают стеклянную бусинку, закрывают часовым стеклом, раствор нагревают до кипения и продолжают кипятить еще в течение 5 мин.

После охлаждения раствор переводят в цилиндры для колориметрирования.

Одновременно с анализом проб проводят контрольный опыт через все стадии анализа и вводят поправку.

Количество марганца в контрольном опыте не должно превышать 0,2 мкг. В противном случае реактивы заменяют.

3.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m_2 — масса марганца в контрольном опыте, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы, г.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

3.3.2. Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-5}$

4. КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на каталитическом действии ионов марганца (II) на реакцию окисления Аш-кислоты пероксидом водорода. Содержание марганца находят по градуировочному графику.

4.1. Аппаратура, реактивы и растворы

Цилиндры кварцевые с притертыми пробками вместимостью 20 и 10 см^3, откалиброванные на 10 и 5 см^3.

Стаканы кварцевые вместимостью 50 см^3.

Воронки делительные кварцевые вместимостью 50 см^3.

Перед работой посуду тщательно моют перегнанной серной кислотой (1 : 1), водой, помещают в стакан вместимостью 1000 см^3 и кипятят в течение 30—40 мин.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-56 или аналогичный прибор.

Плитка электрическая.

Вода деионизованная.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, х. ч., дважды перегнанная в кварцевом аппарате (отбирают средние фракции), разбавленная 1 : 1.

Кислота соляная особой чистоты по ГОСТ 14261—77, разбавленная 1 : 1.

Кислота уксусная по ГОСТ 18270—72, ос. ч.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, х. ч., 3 %-ный раствор, готовят в день употребления.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, х. ч.

Раствор буферный pH 5: навеску уксуснокислого натрия массой 19 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3, растворяют в воде, приливают 3,43 см^3 уксусной кислоты. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки и перемешивают.

Кислота лимонная, ос. ч., раствор с концентрацией 500 г/дм^3.

1-амино-8-нафтол, 3,6-дисульфокислоты монокалиевая соль (Аш-кислота), ч., дополнительно перекристаллизованная из водных растворов, $1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 раствор: навеску перекристаллизованной Аш-кислоты массой 0,037 г помещают в кварцевый цилиндр, доводят водой до метки 10 см^3, погружают в воду, нагретую до 70—80 °С на 1—2 мин, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают. Цилиндр оборачивают темной бумагой. Готовят в день употребления.

Для перекристаллизации Аш-кислоты готовят ее горячий насыщенный раствор, фильтруют через фильтр, предварительно промытый несколько раз горячей водой. Раствор охлаждают до 10—12 °С, фильтруют кристаллы и сушат между листами фильтровальной бумаги. Перекристаллизованную Аш-кислоту хранят в темной банке с притертой крышкой.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288—74, ч. д. а., дополнительно перегнанный в кварцевом аппарате.

Натрия N, N'-диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864—71, ч. д. а., раствор с концентрацией 20 г/дм^3.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, х. ч.

Этилендиамин основание, ч., 30 %-ный раствор.

Стандартный раствор марганца (запасной): навеску марганцовокислого калия 2,878 г помещают в стакан вместимостью 100 см^3, растворяют в воде. Содержимое стакана переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доводят водой до метки, перемешивают; 1 см^3 раствора содержит 1 мг марганца.

Стандартный раствор марганца (рабочий) готовят в день употребления последовательным разбавлением водой запасного раствора в 10000 раз; 1 см^3 полученного раствора содержит 0,1 мкг марганца.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Навеску окиси РЗЭ или металла массой 1 г помещают в кварцевый стакан, растворяют в 4 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, упаривают досуха, охлаждают до комнатной температуры и растворяют в 20 см^3 буферного раствора. Полученный раствор переводят в делительную воронку, приливают 1,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. Органическую фазу переводят в кварцевый стакан. В водную фазу добавляют 1,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия, повторно экстрагируют марганец в течение 1 мин 5 см^3 четыреххлористого углерода. Объединенную органическую фазу упаривают досуха при умеренном нагревании, охлаждают до комнатной температуры. К сухому остатку приливают 1 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, обмывают стенки стакана водой и нагревают. Содержимое стакана переводят в кварцевый цилиндр с притертой пробкой вместимостью 20 см^3, доводят водой до объема 10 см^3 и перемешивают. Из полученного раствора отбирают 1—2 см^3 (в зависимости от содержания марганца) в кварцевый цилиндр вместимостью 10 см^3, приливают 0,2 см^3 раствора лимонной кислоты, 1 см^3 раствора этилендиамина, 0,5 см^3 раствора Аш-кислоты, 0,5 см^3 раствора пероксида водорода, доводят водой до 5 см^3 и перемешивают. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 5 мин и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре (λ_{max} = = 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду.

Одновременно с анализом образца через все стадии анализа проводят контрольный опыт на реактивы. Значение оптической плотности раствора контрольного опыта вычитают из значения оптической плотности испытуемого раствора и по полученному значению оптической плотности находят массу марганца по градуировочному графику.

4.2.2. Построение градуировочного графика

В кварцевые делительные воронки приливают по 2 см^3 буферного раствора и вводят по 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 см^3 рабочего стандартного раствора (содержащего 0,1 мкг/см^3 марганца), 1,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия, 5 см^3 четыреххлористого углерода и встряхивают в течение 1 мин. Органическую фазу переводят в кварцевый стакан, а из водной фазы повторно экстрагируют марганец в течение 1 мин, с добавлением 1,5 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата натрия и 5 см^3 четыреххлористого углерода.

Объединенную органическую фазу упаривают досуха при умеренном нагревании, охлаждают до комнатной температуры. К сухому остатку приливают 1 см^3 соляной кислоты (1 : 1), обмывают стенки стакана водой и нагревают в течение 5—10 мин при 70—80 °С, охлаждают до комнатной температуры. Содержимое стакана переводят в кварцевый цилиндр с притертой пробкой вместимостью 20 см^3, доводят водой до 10 см^3 и перемешивают. Из раствора отбирают 20 см^3 в кварцевый цилиндр вместимостью 10 см^3, приливают 0,2 см^3 раствора лимонной кислоты, 1 см^3 этилендиамина, 0,5 см^3 раствора Аш-кислоты, 0,5 см раствора пероксида водорода, доводят водой до 5 см^3 и перемешивают. Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 5 мин и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре (λ_{max} = 490 нм) в кювете с толщиной поглощающего свет

слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют воду. Значение оптической плотности нулевого раствора (раствора, не содержащего марганец) вычитают из значений оптической плотности стандартных растворов. Процедуру построения графика повторяют не менее трех раз.

По найденным средним значениям оптических плотностей и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график в координатах масса марганца — оптическая плотность растворов. Отдельные точки графика проверяют при анализе образцов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1}{mV} \cdot 10^{-3},$$

где m_1 — масса марганца в пробе, мкг;

m — масса навески анализируемой пробы в расчете на окись, г;

V — объем аликвотной части раствора пробы, $см^3$.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений.

4.3.2. Расхождения результатов двух параллельных определений или результатов двух анализов не должны превышать значений допускаемых расхождений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-5}$

gost.e-ecolog.ru