РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения содержания закиси марганца

Iron ores, concentrates and agglomerates.
Method of determination of manganese protoxide content

ГОСТ 23581.2—79

Взамен ГОСТ 12746—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 апреля 1979 г. № 1500 срок действия установлен

с 01.01.81
до 01.01.86

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты и агломераты и устанавливает фотометрический метод определения содержания закиси марганца при массовой доле от 0,02 до 10 % и потенциометрический метод при массовой доле от 1 до 10 %.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

Переиздание. Сентябрь 1983 г.

gost.e-ecolog.ru

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по СТ СЭВ 1224—78.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до семивалентного периодатом натрия (калия). Влияние железа устраняют прибавлением фосфорной кислоты.

При возникновении разногласий в оценке качества продукта по показателю «содержание закиси марганца», определение проводят фотометрическим методом.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С, с терморегулятором;

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1:1;

кислоту хлорную, плотностью 1,51 г/см^3;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1, 1:2, 1:4, 1:100;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552—80;

перекись водорода по ГОСТ 10929—76, 3 %-ный раствор;

кислоту фтористоводородную (плавиковую кислоту) по ГОСТ 10484—73;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 400 г/дм^3 (хранят в полиэтиленовом сосуде);

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

смесь кислот: к 600 см^3 воды при постоянном перемешивании приливают 100 см^3 серной кислоты. После охлаждения приливают 150 см^3 фосфорной кислоты и доливают водой до 1 дм^3;

натрий йоднокислый, раствор 50 г/дм^3;

калий йоднокислый, раствор 50 г/дм^3 готовят следующим образом:

50 г йоднокислого калия растворяют в 400 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, и доливают водой до 1 дм^3;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 100 г/дм^3;

марганец металлический по ГОСТ 6008—82, 99,95 %;

стандартные растворы марганца;

раствор А; готовят из металлического марганца или марганцовокислого калия.

Первый способ: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и обрабатывают в течение не-

скольких минут смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,387 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 20 см³ азотной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до появления паров серного ангидрида и затем еще 10 мин. После охлаждения остаток растворяют в 100 см³ воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Второй способ: 2,2280 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, смачивают водой, приливают 40—50 см³ соляной кислоты и осторожно выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты, к охлажденному раствору приливают 50 см³ серной кислоты, разбавленной 1:2, и выпаривают до паров серного ангидрида. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см³ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора А содержит 1 мг закиси марганца;

раствор Б: отбирают 100 см³ раствора А в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг закиси марганца;

раствор В: отбирают 250 см³ раствора Б в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора В содержит 0,025 мг закиси марганца.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. *Разложение труднорастворимых материалов*

2.2.1.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до растворения навески. Снимают часовое стекло, обмывают его водой, затем к раствору приливают 5 см³ азотной кислоты, 20 см³ хлорной кислоты и 0,5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления густых паров хлорной кислоты, после чего продолжают нагревание еще в течение 10—15 мин.

Раствор охлаждают, приливают 50 см³ воды и несколько капель перекиси водорода, нагревают до растворения солей и кипятят до разложения избытка перекиси водорода.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной

массы, и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:100, затем 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 700 °С.

После охлаждения остаток увлажняют несколькими каплями воды, прибавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 $см^3$ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до растворения плава, затем тигель извлекают из раствора и обмывают водой.

Раствор упаривают до объема 50 $см^3$, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при массовой доле закиси марганца до 4 % и в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ при массовой доле закиси марганца более 4 %, раствор доливают до метки водой и перемешивают.

2.2.2. *Разложение легкорастворимых материалов*

2.2.2.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, приливают 15 $см^3$ соляной кислоты и нагревают до растворения навески. Если навеска полностью не растворяется, то растворение в кислоте проводят в присутствии 0,5 г фтористого натрия или 1 $см^3$ раствора фтористого аммония.

К раствору прибавляют 5—6 капель азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота, приливают 10 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до паров серного ангидрида. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 $см^3$ воды при нагревании. Раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ при массовой доле закиси марганца до 4 % и в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ при массовой доле закиси марганца более 4 %, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

2.2.3. От раствора, полученного по п. 2.2.1 или п. 2.2.2, отбирают аликвотную часть раствора, указанную в табл. 1, помещают в стакан вместимостью 200 $см^3$, приливают 30 $см^3$ смеси кислот и доливают водой до объема 60 мл.

К раствору приливают 10 $см^3$ йоднокислого натрия или калия, накрывают часовым стеклом, нагревают до начала кипения и выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин.

После охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в интервале длин волн 525—535 нм относительно раствора сравнения.

Таблица 1

Массовая доля закиси марганца, %	Разбавление, см³	Аликвотная часть, см³	Масса закиси марганца в аликвотной части, мг
От 0,02 до 0,1	100	25	0,05—0,25
Св. 0,1 » 1	100	20	0,2—2
» 1 » 2	100	10	1—2
» 2 » 4	100	5	1—2
» 4 » 10	250	5	0,8—2

В качестве раствора сравнения используют полученный раствор, добавив к нему несколько капель раствора азотистокислого натрия для восстановления марганцевой кислоты (до исчезновения розовой окраски).

Для внесения поправки в результаты анализа на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт, оптическую плотность которого измеряют относительно своего раствора сравнения, который получают аналогично вышеописанному.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание закиси марганца по градуировочному графику.

2.2.4. Для построения градуировочного графика при массовой доле закиси марганца более 0,1 % в стаканы вместимостью по 200 мл приливают 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг закиси марганца, затем приливают 30 см³ смеси кислот и разбавляют водой до объема 60 см³. Прибавляют 10 см³ йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

При массовой доле закиси марганца менее 0,1 % в стаканы вместимостью по 200 см³ приливают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,025; 0,050; 0,125; 0,25; 0,5 мг закиси марганца, приливают по 30 см³ смеси кислот и доливают водой до объема 60 см³. Приливают по 10 см³ раствора йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

Контрольный опыт для градуировочного графика получают аналогично без добавления стандартного раствора закиси марганца.

По найденным значениям оптической плотности растворов за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям закиси марганца строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m_1—количество закиси марганца, найденное по градуировочному графику, мг;

m—масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г;

K—коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_г},$$

где $W_г$ —массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %.

2.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,02 до 0,05	0,015
Св. 0,05 » 0,1	0,02
» 0,1 » 0,25	0,03
» 0,25 » 0,5	0,05
» 0,5 » 1	0,07
» 1 » 2,5	0,1
» 2,5 » 5	0,15
» 5 » 10	0,2

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до трехвалентного раствором марганцовокислого калия в присутствии избытка пирофосфорнокислого натрия в нейтральной среде. Влияние железа, титана, алюминия, хрома и других элементов устраняется связыванием их в растворимые пирофосфатные комплексные соединения.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С, с терморегулятором;

pH-метр;

установку для потенциометрического титрования;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4;
кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;
кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1;
аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 400 г/дм³ (хранят в полиэтиленовом сосуде);
натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;
натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342—77, раствор 200 г/дм³;
мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор 500 г/дм³;
индикатор бромтимоловый синий, водный раствор 0,4 г/дм³;
бумагу индикаторную универсальную;
натрий углекислый по ГОСТ 83—79, раствор 10 г/дм³;
марганец металлический по ГОСТ 6008—82, 99,95 %;
стандартный раствор марганца: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³ и обрабатывают в течение нескольких минут смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,387 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 20 см³ азотной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до появления паров серного ангидрида и затем еще 10 мин. После охлаждения остаток растворяют в 100 см³ воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 1 мг закиси марганца;
калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 и раствор 0,8 г/дм³: 0,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. Раствору дают отстояться в течение 6 сут, затем сифонируют в склянку из темного стекла. Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают следующим образом: навеску марганцовокислого калия 0,1 г растворяют в 20 см³ воды, приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислоты повторяют. К сухому остатку приливают 1 см³ соляной кислоты, 30—40 см³ воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Полученный раствор приливают при непрерывном перемешивании в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия. При установке титра по стандартному раствору марганца 50 см³ этого раствора помещают в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия. Затем приливают соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия, устанавливая pH раствора, равным 7 (контролируют по pH-метру, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему). Раствор, если

необходимо, доливают водой до объема 200 см³ и титруют раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов: платина — насыщенный каломельный, платина — вольфрамовый, платина — платиновый до максимального скачка потенциала.

Титр раствора марганцовокислого калия (T) по закиси марганца вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V - V_1} \text{ или } T = \frac{m_1 \cdot 0{,}4488}{V - V_1},$$

где m—масса закиси марганца, соответствующая аликвотной части стандартного раствора марганца, г;

m_1—масса навески марганцовокислого калия, взятая для определения титра, г;

0,4488—коэффициент пересчета марганцовокислого калия на закись марганца;

V—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³;

V_1—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 15 см³ соляной кислоты и нагревают до растворения навески. При необходимости растворение ведут в присутствии 0,5 г фтористого натрия.

К раствору добавляют 5—6 капель азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 2 см³ соляной кислоты и раствор упаривают до влажных солей.

Соли растворяют в 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10—15 см³ воды при нагревании. К полученному раствору приливают 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия и 1 см³ раствора мочевины. Добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия устанавливают pH раствора, равным 7 (контролируют по pH-метру, по универсальной индикаторной бумаге или индикатору бромтимоловому синему).

Подготовленный таким образом раствор титруют раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов: платина—насыщенный каломельный, платина—вольфрамовый или платина — платиновый до скачка потенциала.

Для внесения поправки на содержание закиси марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{T(V - V_1) \cdot K \cdot 100}{m},$$

где T—титр раствора марганцовокислого калия по закиси марганца;

V—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора анализируемой пробы, см^3;

V_1—объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

K—коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный как указано в п. 2.3.1;

m—масса навески, г.

3.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Изменение № 1 ГОСТ 23581.2—79 Руды железные, концентраты и агломераты. Методы определения содержания закиси марганца

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04.07.85 № 2135 срок введения установлен

с 01.01.86

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0709.

Наименование стандарта изложить в новой редакции: **«Руды железные концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания закиси марганца**

Iron ores, concentrates and agglomerates. Method of determination of manganese protoxide content».

Вводная часть. Заменить слова: «агломераты» на «агломераты и окатыши».

Пункт 1.1. Заменить ссылку: СТ СЭВ 1224—78 на ГОСТ 23581.0—80.

Пункт 2.1.1 дополнить абзацем (после третьего): «тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

десятый абзац. Исключить слова: «(плавиковую кислоту)»; заменить ссылку: ГОСТ 10484—73 на ГОСТ 10484—78;

двадцатый абзац. Заменить значение: 99,95 % на «не менее 99,9 %».

Пункт 2.2.1.1. Первый абзац после слов «приливают 5 см³ азотной кислоты» изложить в новой редакции: «20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, или 20 см³ хлорной кислоты и 0,5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления густых паров серной или хлорной кислоты, после чего продолжают нагревание еще в течение 10—15 мин»;

третий абзац. Заменить значение: 700 °С на 600—700 °С;

четвертый абзац после слова «досуха» дополнить словами: «затем прокаливают остаток при 500—600 °С».

Пункт 2.2.3. Таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Массовая доля закиси марганца, %	Аликвота, см³	Масса закиси марганца в аликвоте раствора, мг
От 0,02 до 0,15	25	0,05—0,375
Св. 0,15 » 1	20	0,3—2
» 1 » 2	10	1—2
» 2 » 4	5	1—2
» 4 » 10	5	0,8—2

Пункт 2.2.3. Второй абзац после слов «нагревают до» изложить в новой редакции: «кипения и после появления окраски перманганат-иона выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин».

(Продолжение см. с. 48)

Пункт 2.2.4. Первый и второй абзацы изложить в новой редакции: «Для построения градуировочного графика при массовой доле закиси марганца более 0,15 % в стаканы вместимостью 200 см³ приливают 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 мг закиси марганца, затем приливают 30 см³ смеси кислот и разбавляют водой до объема 60 см³. Прибавляют 10 см³ йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

Для построения градуировочного графика при массовой доле до 0,15 % в стаканы вместимостью 200 см³ приливают 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,050; 0,125; 0,25; 0,375, 0,50 мг закиси марганца, приливают по 30 см³ смеси кислот и доливают водой до объема 60 см³. Приливают по 10 см³ раствора йоднокислого натрия или калия и далее продолжают как указано в п. 2.2.3».

Пункт 3.1.1. Второй абзац исключить;

десятый абзац. Заменить значение: 200 г/дм³ на 120 г/дм³;

пятнадцатый абзац. Заменить значение: 99,95 % на «не менее 99,9 %»;

восемнадцатый, девятнадцатый абзацы изложить в новой редакции: «калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, степень чистоты не менее 99,5 %, и перекристаллизованный следующим образом: 250 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 1 дм³ и приливают 800 см³ воды, нагревают до 90 °С. Раствор фильтруют под разрежением через стеклянный фильтр № 3. Отфильтрованный раствор быстро охлаждают в ледяной воде до 10 °С при энергичном перемешивании и дают осесть мелкокристаллическому осадку.

Затем раствор сливают, переносят кристаллическую массу в стеклянный тигель № 3 и фильтруют под разрежением. Полученную кристаллическую масс, переносят на стекло или в фарфоровую чашку и сушат на воздухе в защищенном от света месте, предохраняя от пыли. Когда кристаллическая масса при раздавливании стеклянной палочкой перестает слипаться, ее высушивают при 80—100 °С в течение 2—3 ч в сушильном шкафу. Затем переносят в банку из темного стекла с притертой пробкой. Очищенный таким образом марганцовокислый калий негигроскопичен.

Титрованные растворы марганцовокислого калия: 1,8 г/дм³ (раствор А) и 0,8 г/дм³ (раствор Б).

1,8 или 0,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. Раствору дают отстояться в течение 6 сут, затем сифонируют в склянку из темного стекла.

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по стандартному раствору марганца следующим образом: аликвоту стандартного раствора марганца (1 мг закиси марганца в 1 см³) 50 см³ (для установки титра раствора А) или 25 см³ (для установки титра раствора Б) помещают в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия, при непрерывном перемешивании. Добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия, устанавливают pH раствора, равным 7 (контроль pH проводят на pH-метре, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему), и титруют соответствующим раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов:

(Продолжение см. с. 49)

платина-насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый или платина-платиновый до максимального скачка потенциала.

Титр (T) раствора марганцовокислого калия, в г закиси марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V - V_1},$$

где m — масса закиси марганца, соответствующая аликвоте стандартного раствора марганца, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование стандартного раствора марганца, см³;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по марганцовокислому калию следующим образом: навеску перекристаллизованного марганцовокислого калия 0,1 г растворяют в 20 см³ воды, приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислоты повторяют дважды. К сухому остатку приливают 1 см³ соляной кислоты, 30—40 см³ воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Полученный раствор переливают в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфор-

(Продолжение см. с. 50)

нокислого натрия, при непрерывном перемешивании и продолжают определение, как указано при установке титра по стандартному раствору марганца.

Титр (T) раствора марганцовокислого калия, в г закиси марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m_1 \cdot 0{,}4488}{V - V_1},$$

где m_1 — масса навески марганцовокислого калия, взятая для определения титра, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование марганца, см³;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

0,4488 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на закись марганца».

Пункт 3.2.1. Четвертый абзац изложить в новой редакции: «Подготовленный таким образом раствор титруют раствором марганцовокислого калия А (при содержании закиси марганца более 5 %) или Б (при содержании закиси марганца до 5 %) на потенциометрической установке с парой электродов: платина-насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый или платина-платиновый до скачка потенциала».

Пункты 2.3.2; 3.2.2. Исключить слово: «параллельных».

(ИУС № 10 1985 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 23581.2—79 Руды железные, концентраты агломераты и окатыши. Методы определения содержания закиси марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.09.89 № 2923

Дата введения 01 07.90

На обложке и первой странице под обозначением стандарта указать обозначение **(СТ СЭВ 482—88)**.

Вводную часть после слова «устанавливает» изложить в новой редакции: «фотометрический, атомно-абсорбционный методы при массовой доле закиси марганца от 0,02 до 10 % и потенциометрический метод — при массовой доле закиси марганца от 1 до 10 %».

Пункт 1 1 дополнить абзацами: «Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела Δ при выполнении следующих условий·

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений не должно превышать значения d_2 (d_3),

воспроизведенная в стандартном образце массовая доля элемента не должна отличаться от аттестованной более, чем на допустимое (при доверительной вероятности 0,85) значение δ;

расхождение между двумя результатами одной пробы, полученными в разных условиях (разными исполнителями, в разное время), не должно превышать значения $d_к$ (при доверительной вероятности 0,95).

При невыполнении одного из указанных условий проводят повторное определение Если при повторном определении требования точности результатов анализа не выполняются, результаты признают неверными, измерения прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа»

Пункт 2 1.1 Двадцать шестой абзац Заменить значения: 100 см³ на 10 см³; 1 дм³ на 100 см³;

(Продолжение см. с. 58)

двадцать восьмой абзац. Заменить значения: 250 см³ на 25 см³, 1 дм³ на 100 см³;

дополнить абзацем: «ацетон по ГОСТ 2603—79».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл 2.

Таблица 2

%

Массовая доля закиси марганца	Δ	d_2	d_3	$d_к$	δ
От 0 02 до 0,05 включ.	0,007	0,008	0,009	0,009	0,005
Св. 0,05 » 0,1 »	0,012	0,013	0,015	0,015	0,008
» 0,1 » 0,2 »	0,016	0,017	0,020	0,020	0,010
» 0,2 » 0,5 »	0,024	0,025	0,030	0,030	0,015
» 0,5 » 1,0 »	0,05	0,05	0,06	0,06	0,03
» 1,0 » 2,0 »	0,06	0,07	0,08	0,08	0,04
» 2,0 » 5 »	0,09	0,09	0,11	0,11	0,06
» 5 » 10 »	0,20	0,20	0,25	0,25	0,13

Пункт 3.1 1 дополнить абзацем: «ацетон по ГОСТ 2603—79».

Пункт 3 3 2 изложить в новой редакции: «3.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл 2»

Стандарт дополнить разделом — 4:

«4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения марганца при длине волны 279,5 нм. Для атомизации раствора используют пламя воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен.

(Продолжение см. с. 59)

4.1. Аппаратура и реактивы

Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру не менее 1050 °С;

атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для марганца;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

закись азота газообразная;

марганец металлический по ГОСТ 6008—82 (не менее 99,9 %);

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 (степень чистоты не менее 99,5 %), перекристаллизованный, как указано в п. 3.1.1;

железо карбонильное, ос. ч;

натрий углекислый по ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °С и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч;

смесь для сплавления: тщательно перемешивают обезвоженный тетраборнокислый натрий с безводным углекислым натрием в соотношении 1:2 (по массе);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4 и 1:50,

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1 и 1:4;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

ацетон по ГОСТ 2603—79;

фоновый раствор: 12 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 1 $дм^3$, растворяют в 100 $см^3$ соляной кислоты при нагревании, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям, до прекращения вспенивания. Раствор охлаждают и приливают еще 400 $см^3$ соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют 48 г углекислого натрия и 24 г тетраборнокислого натрия (при разложении пробы сплавлением) или 32 г углекислого натрия и 16 г тетраборнокислого натрия (при кислотном разложении пробы), предварительно растворенных в воде. Раствор кипятят для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до 1 $дм^3$ и перемешивают;

стандартные растворы марганца:

Раствор А, готовят одним из приведенных способов.

Способ 1. 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 $см^3$ и обрабатывают смесью 50 $см^3$ воды и 5 $см^3$ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,3873 г растворяют в 25 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Способ 2. 2,2280 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, приливают 10—12 $см^3$ воды, 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 $см^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 $см^3$ соляной кислоты, приливают 20 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 $см^3$ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора А соответствует 0,001 г закиси марганца.

Раствор Б. 10 $см^3$ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора Б соответствует 0,0001 г закиси марганца

(Продолжение см. с. 60)

4.2. Проведение анализа

4 2 1. *Кислотное разложение*

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, смачивают водой, приливают 20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании Приливают 1 см³ азотной кислоты, 0,2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревать еще в течение 15 мин, затем выпаривают досуха. Приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей, затем приливают 30 см³ воды и нагревают до кипения. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски хлорного железа. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 500—600 °С в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают, прибавляют 1,2 г смеси для сплавления, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °С в течение 15—20 мин до получения прозрачного плава.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

4 2 2. *Щелочное сплавление*

В платиновый тигель помещают 1,8 г смеси для сплавления, затем навеску пробы массой 0,5 г, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °С в течение 30 мин до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, приливают 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до полного растворения плава. Извлекают тигель из стакана и обмывают его водой.

4 2 3 При массовой доле закиси марганца до 2 %, раствор, полученный по п. 4 2.1 или 4 2.2, выпаривают примерно до 70 см³, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле закиси марганца более 2 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1.1, доливают водой до метки и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют через фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвоту полученного раствора в соответствии с табл. 3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают фоновый раствор, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля закиси марганца, %	Аликвота раствора, см³	Масса закиси марганца в аликвоте раствора, г	Объем фонового раствора, см³
От 0,02 до 0,2	Весь раствор	От 0,0001 до 0,001	—
Св. 0,2 » 2,0	10	От 0,0001 до 0,001	22,5
» 2 » 5	10	От 0,0004 до 0,001	24,0
» 5 » 10	5	От 0,0005 до 0,001	24,5

Приготовленные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени или в пламени закись азота-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое полученных значений.

(Продолжение см. с. 61)

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

4.2.4. Для внесения поправки на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденной разности абсорбции анализируемого раствора и абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание закиси марганца по градуировочному графику или методом сравнения.

4.2.5. Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного раствора марганца Б, что соответствует 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,001 г закиси марганца. Затем во все колбы приливают по 25 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Атомную абсорбцию градуировочных растворов измеряют, как указано в п. 4.2.3.

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора марганца, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным разностям абсорбций растворов для градуировочного графика и абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям закиси марганца строят градуировочный график.

Примечание. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, предлагаемые массы закиси марганца в анализируемых растворах (п. 4.2.3) и в растворах для построения градуировочного графика (п. 4.2.5) необходимо считать рекомендуемыми.

4.2.6. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартный раствор марганца в количестве, соответствующем содержанию закиси марганца в растворе анализируемой пробы, используемом для измерения абсорбции. Затем приливают 25 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию растворов сравнения измеряют, как указано в п. 4.2.3.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах по градуировочному графику вычисляют по формуле

$$X_{MnO} = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса закиси марганца в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г;

(Продолжение см. с. 62)

K — коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.

4.3.2. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах методом сравнения вычисляют по формуле

$$X_{MnO} = \frac{m_1 \cdot A \cdot K \cdot 100}{m \cdot A_1},$$

где m_1 — масса закиси марганца в растворе сравнения, г;

A — разность абсорбции анализируемого раствора и абсорбции раствора контрольного опыта;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г;

A_1 — разность абсорбции раствора сравнения и абсорбции раствора контрольного опыта;

K — коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1

4.3.3. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл. 2».

(ИУС № 1 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru