УДК 621.791.048:006.354 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЛЮСЫ СВАРОЧНЫЕ ПЛАВЛЕНЫЕ

Методы определения оксида марганца (II)

Melted welding fluxes.
Methods of manganous oxide (II) determination

ГОСТ 22974.3—85

Взамен
ГОСТ 22974.2—78

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 декабря 1985 г. № 4474 срок действия установлен

с 01.01.87
до 01.01.94

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает потенциометрический метод определения оксида марганца (II) (при массовой доле оксида марганца (II) от 2,0 до 50,0 %), атомно-абсорбционный метод определения оксида марганца (при массовой доле оксида (II) марганца от 0,10 до 50,0 %) и фотометрический метод определения марганца (при массовой доле оксида марганца (II) от 0,10 до 10,0 %).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22974.0—85.

2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II)

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца марганцовокислым калием до трехвалентного в нейтральной среде в присутствии пирофосфорнокислого натрия. В эквивалентной точке происходит скачок потенциала, указывающий на окончание реакции.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Милливольтметр на 17—20 мВ с внутренним сопротивлением 700 Ом.

Электромешалка с частотой вращения 30000—36000 $с^{-1}$ (500—600 об/мин) или магнитная мешалка.

Электроды: в качестве катода применяют платиновый электрод, в качестве анода — вольфрамовый электрод, диаметр электродов 0,8—1,0 мм, длина 100—120 мм.

Перед титрованием электроды очищают мелкой наждачной бумагой.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1.

Натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342—77, раствор с массовой концентрацией 0,07 г/$см^3$.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 (фиксанал) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/$дм^3$.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82 марки Мр00.

Нейтральный красный, индикатор: 0,1 г индикатора растворяют в 60 $см^3$ этилового спирта и разбавляют до 100 $см^3$ водой.

Стандартный раствор оксида марганца (II).

Раствор А: 0,7744 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 $см^3$ соляной кислоты, осторожно, по каплям приливают 1—2 $см^3$ азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор А с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,001 г/$см^3$.

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

Раствор Б с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,0001 г/$см^3$.

Стандартный раствор оксида марганца (II) можно приготовить из марганцовокислого калия.

Раствор А: 2,2279 г марганцовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного на воздухе, помещают в стакан вместимостью 300—400 $см^3$, приливают 100 $см^3$ воды, нагревают до полного растворения. Затем приливают соляную кислоту до полного обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 40 $см^3$ соляной кислоты (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор А с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,001 г/$см^3$.

Раствор Б: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,0001 г/см³.

Устанавливают массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия: отбирают 20 см³ стандартного раствора А в стакан вместимостью 400—500 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия, прибавляют три капли индикатора нейтрального красного и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления красно-бурой окраски. Объем раствора доводят водой до 250 см³, опускают электроды, включают мешалку и титруют 0,05 моль/дм³ раствором марганцовокислого калия до резкого скачка потенциала.

По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия (C), выраженную в г/см³ оксида марганца (II), вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V},$$

где m — масса навески оксида марганца (II), соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем 0,05 моль/дм³ раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 25 см³ раствора помещают в стакан вместимостью 400—500 см³, содержащий 150 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия, прибавляют три капли индикатора нейтрального красного и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления красно-бурой окраски. Объем раствора доводят водой до 250 см³, опускают электроды, включают мешалку и титруют 0,05 моль/дм³ раствором марганцовокислого калия до появления резкого скачка потенциала.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю оксида марганца (II) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

C — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в г/см³ оксида марганца (II);

m — масса навески флюса, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля оксида марганца (II), %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,20 включ.	0,03
Св. 0,20 » 0,50 »	0,04
» 0,50 » 1,00 »	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,08
» 2,00 » 5,00 »	0,15
» 5,00 » 10,00 »	0,20
» 10,0 » 25,0 »	0,3
» 25,0 » 50,0 »	0,5

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II)

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в кислой среде до семивалентного надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра или йоднокислым калием в присутствии ортофосфорной кислоты. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют при длине волны 545 нм (зеленый светофильтр).

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

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

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, раствор с массовой концентрацией 0,15 г/см³.

Калий йоднокислый (периодат) или натрий йоднокислый.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см³.

Вода, не содержащая восстановителей: к 1000 см³ воды прибавляют 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов периодата калия и кипятят 10 мин.

Стандартный раствор оксида марганца (II).

Раствор В: 10 см³ раствора А, приготовленного по п. 2.2, переносят в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 10 см³ серной кислоты и выпаривают до густых паров серной кислоты. Стакан охлаждают, обмывают стенки водой и выпаривание повторяют. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вме-

стимостью 500 см³ и доводят водой до метки. Раствор с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,00002 г/см³.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 50 см³ раствора (100 см³ при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %) помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, прибавляют 5 см³ азотной кислоты, 10 см³ серной кислоты и выпаривают до густых паров серной кислоты. Стакан охлаждают, обмывают стенки водой и выпаривание повторяют. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят водой до метки и перемешивают.

3.3.2. *Окисление марганца надсернокислым аммонием*

Отбирают 10 см³ раствора (20 см³ при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %) в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ воды, 10 см³ азотнокислого серебра и 20 см³ надсернокислого аммония. Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и выдерживают 20 мин до полного развития окраски.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

В качестве раствора сравнения служит контрольная проба, проведенная через весь ход анализа.

Массу оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

3.3.3. *Построение градуировочного графика*

В десять мерных колб вместимостью по 100 см³ последовательно вносят: 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16 и 20 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020; 0,00024; 0,00028; 0,00032 и 0,00040 г оксида марганца (II).

В одиннадцатую колбу вносят 3—5 см³ серной кислоты (1:1), добавляют 10 см³ воды и далее ведут анализ, как указано в п. 3.3.2, раствором сравнения служит раствор, в котором отсутствует стандартный раствор марганца.

3.3.4. *Окисление марганца йоднокислым калием (натрием)*

Отбирают 10 см³ раствора (20 см³ при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %), переносят в коническую колбу вместимостью 150 см³ (если бралась аликвотная часть 10 см³, то прибавляют 10 см³ воды), приливают 3 см³ ортофосфорной кислоты, добавляют 0,25 г йоднокислого калия или натрия. Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин и оставляют на водяной бане при температуре приблизительно 90 °С в течение 40—50 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

В качестве раствора сравнения служит контрольная проба, проведенная через весь ход анализа.

Массу оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

3.3.5. *Построение градуировочного графика*

В десять мерных колб вместимостью по 100 см³ последовательно вносят: 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16 и 20 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020; 0,00024; 0,00028; 0,00032 и 0,00040 г оксида марганца (II), в одиннадцатую колбу вносят 3—5 см³ серной кислоты (1:1), добавляют 10 см³ воды и далее ведут анализ, как указано в п. 3.3.4. Нулевым раствором служит раствор, в котором отсутствует стандартный раствор.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю оксида марганца (X_1) в процентах вычисляют по формуле

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

где m_1 — масса оксида марганца (II), найденная по градуировочному графику, г;

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

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II)

4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате распыления раствора в пламени воздух—ацетилен. Для определения массовой доли оксида марганца (II) до 5,00 % используется резонансная линия 279,5 нм. Для определения массовой доли оксида марганца (II) свыше 5,00 % используется менее чувствительная линия 403,0 нм.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором.

Лампа с полым катодом для определения оксида марганца (II).

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75.

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

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Марганец металлический марки Мр00 по ГОСТ 6008—82.

Стандартные растворы оксида марганца (II) готовят по п. 2.2.

4.3. Подготовка к анализу

Прибор готовят: настраивают спектрофотометр на резонансную линию 279,5 или 403,0 нм в зависимости от содержания оксида марганца (II) во флюсе (табл. 2).

4.4. Проведение анализа

После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 5—20 см³ раствора (в зависимости от массовой доли оксида марганца (II) см. табл. 2) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 5 см³ соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля оксида марганца (II), %	Аликвотная часть раствора, см³	Аналитическая линия, нм
От 0,10 до 0,50	Без разбавления	279,5
Св. 0,50 » 5,00	10	279,5
» 5,00 » 10,00	20	403,0
» 10,0 » 50,0	5	403,0

Распыляют в пламя раствор контрольного опыта, а затем анализируемый раствор.

Перед введением в пламя каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки.

4.5. Построение градуировочного графика

4.5.1. *Построение градуировочного графика для массовой доли оксида марганца (II) от 0,10 до 5,00 %*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора оксида марганца (II) Б, приготовленного по п. 2.2, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,0010 г оксида марганца (II), приливают 5 см³ соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции. Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

4.5.2. *Построение градуировочного графика для массовой доли оксида марганца (II) от 5,00 до 50,0 %*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см³ стандартного раствора оксида марганца (II) А, приготовленного по п. 2.2, что соответствует 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008

и 0,010 г оксида марганца (II), приливают 5 см³ соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

4.6. Обработка результатов

Из среднего значения абсорбции каждого из анализируемых растворов вычитают среднее значение абсорбции контрольного опыта.

По градуировочному графику находят массовую долю оксида марганца (II) в граммах.

4.6.1. Массовую долю оксида марганца (X_2) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где m — масса оксида марганца (II), найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса навески флюса, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

gost.e-ecolog.ru