ГОСТ 22772.3—96
(ИСО 312—86)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Издание официальное

БЗ 1—98

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 147, Институтом стандартных образцов (ИСО ЦНИИчермет)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9—96 от 12.04.96)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 312—86 «Руды марганцевые. Определение содержания активного кислорода в виде двуокиси марганца. Титриметрический метод»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 9 декабря 1997 г. № 402 межгосударственный стандарт ГОСТ 22772.3—96 (ИСО 312—86) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 22772.3—77

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования . . . . . .
4 Титриметрический метод определения двуокиси марганца восстановлением щавелевокислым натрием 1
5 Титриметрический метод определения двуокиси марганца восстановлением сернокислой солью двухвалентного железа 3
Приложение А Руды марганцевые. Определение содержания активного кислорода в виде двуокиси марганца. Титриметрический метод (ИСО 312—6) 5

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ

Методы определения двуокиси марганца

Manganese ores, concentrates and agglomerates.
Methods for determination of manganese dioxide

Дата введения 1999—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает титриметрические методы определения двуокиси марганца при массовой доле от 5 до 95 %, а также метод определения по международному стандарту ИСО 312 (в соответствии с приложением А).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208—72 Соль закиси железа и алюминия двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4220—75 Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4463—76 Натрий фтористый. Технические условия

ГОСТ 4518—75 Аммоний фтористый. Технические условия

ГОСТ 5839—77 Натрий щавелевокислый. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 16598—80 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Метод отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 22772.0—96 Руды марганцевые, концентраты и агломераты. Общие требования к методам химического анализа

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22772.0.

4 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЩАВЕЛЕВОКИСЛЫМ НАТРИЕМ

Метод основан на восстановлении в процессе растворения двуокиси марганца, содержащейся в пробе, эквивалентным количеством щавелевокислого натрия и титровании избытка последнего раствором марганцовокислого калия.

4.1 Аппаратура и реактивы

Натрий фтористый по ГОСТ 4463 или аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839.

Издание официальное

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:7.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, титрованный раствор 12 г/дм^3, приготовленный следующим образом: 12 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм^3 воды. Раствор оставляют на 6 сут, затем сливают через сифон в банку из темного стекла.

Массовую концентрацию титрованного раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислому натрию или по стандартному образцу.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия по щавелевокислому натрию устанавливают следующим образом: навеску щавелевокислого натрия массой 1,0000 г, высушенного при 105—110 °С до постоянной массы, помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, приливают 100 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:7, нагревают до 85—90 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 20 с.

Массовую концентрацию C раствора марганцовокислого калия в граммах двуокиси марганца на кубический сантиметр, установленную по щавелевокислому натрию, рассчитывают по формуле

$$C = \frac{m \cdot 0{,}6487}{V},$$

где m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

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

0,6487 — коэффициент пересчета щавелевокислого натрия на двуокись марганца.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия по стандартному образцу устанавливают следующим образом: навеску марганцевой руды, концентрата или агломерата с содержанием двуокиси марганца, близким к содержанию ее в анализируемой пробе, относящемуся к тому же типу руды, проводят через все стадии анализа в соответствии с 4.2.

Массовую концентрацию C раствора марганцовокислого калия в граммах двуокиси марганца на кубический сантиметр, установленную по стандартному образцу, рассчитывают по формуле

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

где A — массовая доля двуокиси марганца в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, г;

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

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка щавелевокислого натрия в растворе стандартного образца, см^3.

4.2 Проведение анализа

4.2.1 Навеску пробы массой 0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, в которую предварительно помещают 1,0000 г щавелевокислого натрия, и добавляют 0,5 г фтористого натрия или аммония (для труднорастворимых материалов). Приливают 100 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:7, нагретой до 60—70 °С. Содержимое колбы перемешивают, накрывают часовым стеклом, нагревают до 85—95 °С и выдерживают при этой температуре до исчезновения темноокрашенных частиц, поддерживая постоянный объем раствора добавлением теплой воды.

Горячий раствор (85—90 °С), содержащий избыток щавелевокислого натрия, быстро титруют раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 20 с.

4.2.2 Контрольный опыт проводят следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 0,5 г фтористого натрия или аммония (если они используются при разложении пробы), 1,0000 г щавелевокислого натрия, приливают 100 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:7, нагревают до 85—90 °С и титруют раствором марганцовокислого калия до появления розовой окраски, сохраняющейся в течение 20 с.

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю двуокиси марганца X_{MnO_2} в процентах рассчитывают по формуле

$$X_{MnO_2} = \frac{C \cdot (V - V_1) \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия по двуокиси марганца, г/см^3;

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

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование избытка щавелевокислого натрия в анализируемом растворе, см^3;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли двуокиси марганца на массовую долю ее в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0).

4.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли двуокиси марганца должны соответствовать указанным в таблице.

В процентах

Массовая доля двуокиси марганца	Δ	d_2	d_3	$d_к$	δ
От 5 до 10	0,10	0,10	0,12	0,12	0,06
Св. 10 » 20	0,2	0,2	0,3	0,3	0,1
» 20 » 50	0,3	0,3	0,4	0,4	0,2
» 50 » 95	0,4	0,4	0,5	0,5	0,3

5 ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СЕРНОКИСЛОЙ СОЛЬЮ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Метод основан на восстановлении в процессе растворения двуокиси марганца, содержащейся в анализируемой пробе, эквивалентным количеством двойной сернокислой соли закиси железа-аммония и титровании избытка последней раствором двухромовокислого калия в присутствии индикатора дифениламинсульфоната натрия.

5.1 Аппаратура и реактивы

Натрий фтористый по ГОСТ 4463 или аммоний фтористый по ГОСТ 4518.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:7.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, разбавленная 1:1.

Соль закиси железа и аммония, двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор 60 г/дм^3: 60 г двойной сернокислой соли закиси железа и аммония растворяют в 1 дм^3 серной кислоты, разбавленной 1:7.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220. Реактив квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.», используемый для приготовления стандартного раствора, перекристаллизовывают следующим образом: 100 г двухромовокислого калия растворяют в 100 см^3 воды, нагревая до кипения. Энергично перемешивая, раствор выливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают чашку с раствором холодной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой пластинкой, сушат 2—3 ч при 100—105 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 180—200 °С в течение 10—12 ч. Реактив квалификации «ч.д.а.» перекристаллизовывают 2 раза.

Стандартный раствор двухромовокислого калия: 9,8072 г двухромовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного при 180—200 °С до постоянной массы, растворяют в 100 см^3 воды, раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора двухромовокислого калия соответствует 0,008693 г двуокиси марганца.

Титрованный раствор двухромовокислого калия готовят аналогично из неперекристаллизованной соли. Массовую концентрацию титрованного раствора двухромовокислого калия устанавливают по стандартному образцу марганцевой руды, концентрата или агломерата с содержанием двуокиси марганца, близким к содержанию ее в анализируемой пробе, относящемуся к тому же типу руды и проведенному через все стадии анализа в соответствии с 5.2.

Массовую концентрацию C раствора двухромовокислого калия в граммах двуокиси марганца на кубический сантиметр, установленную по стандартному образцу, рассчитывают по формуле

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

где A — массовая доля двуокиси марганца в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, г;

V — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора в растворе стандартного образца, см^3.

Дифениламин-4-сульфокислоты натриевая соль (дифениламинсульфонат натрия), индикатор, водный раствор 0,8 г/дм^3.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 Навеску пробы массой 0,25 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см^3, прибавляют 0,5 г фтористого натрия или аммония (для труднорастворимых материалов) и 1 г углекислого натрия. Из бюретки приливают 50 см^3 раствора соли Мора, затем прибавляют 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:7. Небольшими порциями добавляют еще 1 г углекислого натрия, накрывают колбу часовым стеклом и нагревают содержимое колбы до исчезновения темноокрашенных частиц.

Содержимое колбы охлаждают, приливают 20 см^3 ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см^3 раствора дифениламинсульфоната натрия, разбавляют водой до 150 см^3 и титруют избыток соли Мора раствором двухромовокислого калия до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски.

5.2.2 Контрольный опыт проводят следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см^3 помещают 0,5 г фтористого натрия или аммония (если они используются при разложении пробы), 1 г углекислого натрия, из бюретки при перемешивании приливают 50 см^3 раствора соли Мора и приливают 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:7. Затем небольшими порциями прибавляют еще 1 г углекислого натрия, накрывают колбу часовым стеклом и нагревают раствор до кипения. Раствор охлаждают, приливают 20 см^3 ортофосфорной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см^3 раствора дифениламинсульфоната натрия, разбавляют водой до 150 см^3 и титруют соль Мора раствором двухромовокислого калия до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю двуокиси марганца X_{MnO_2} в процентах рассчитывают по формуле

$$X_{MnO_2} = \frac{C \cdot (V - V_1) \cdot 100 \cdot K}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия по двуокиси марганца, г/см^3;

V — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

V_1 — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование избытка соли Мора в анализируемом растворе, см^3;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли двуокиси марганца на массовую долю ее в сухом материале.

5.3.2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли двуокиси марганца указаны в таблице (4.3.2).

*ПРИЛОЖЕНИЕ А**
(рекомендуемое)

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО КИСЛОРОДА В ВИДЕ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

(ИСО 312—86)

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения содержания активного кислорода, выраженного в виде двуокиси марганца, в марганцевых рудах и концентратах с восстановлением сернокислой солью железа (II) - аммония.

2 ССЫЛКИ

ИСО 4296—1—84 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 1. Отбор единичной пробы
ИСО 4296—2—83 Руды марганцевые. Отбор проб. Часть 2. Приготовление проб
ИСО 4297—78 (ГОСТ 22772.0—96) Руды и концентраты марганцевые. Методы химического анализа. Общие правила проведения

3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Растворение навески в избытке титрованного сернокислого раствора двойной сернокислой соли железа (II) - аммония с одновременным восстановлением двуокиси марганца, содержащейся в анализируемой пробе. Обратное титрование избытка двойной сернокислой соли железа (II) - аммония раствором двухромовокислого калия в присутствии дифениламинсульфоната натрия как индикатора.

4 РЕАКТИВЫ

4.1 Кислота фосфорная плотностью 1,7 г/см^3.
4.2 Железа (II) - аммония двойная сернокислая соль, раствор 60 г/дм^3: 60 г двойной сернокислой соли железа (II) - аммония растворяют в серной кислоте, разбавленной 1:7, и доводят этой же кислотой до 1 дм^3.
4.3 Калий двухромовокислый, стандартный раствор 8,780 г/дм^3.
4.3.1 *Приготовление раствора*
8,780 г двухромовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного при температуре от 180 до 200 °С, растворяют в 100 см^3 воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доводят водой до метки и перемешивают.
4.3.2 *Стандартизация раствора*
Отбирают три навески стандартного образца марганцевой руды или концентрата, близкого по содержанию двуокиси марганца к анализируемой пробе, и проводят через все стадии анализа (7.4).
Титр раствора двухромовокислого калия по двуокиси марганца T в граммах на кубический сантиметр рассчитывают по формуле

$$T = \frac{Bm}{V \cdot 100},$$

где B — содержание двуокиси марганца в стандартном образце, % по массе;
m — масса навески стандартного образца, г;
V — объем раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование, см^3.
За титр принимают среднее арифметическое результатов трех определений.
4.4 Натрия дифениламинсульфонат ($C_6H_5NHC_6H_4{\cdot}SO_3Na$), раствор 0,8 г/дм^3.
Растворяют 0,8 г дифениламинсульфоната натрия в небольшом объеме воды и разбавляют водой до 1 дм^3.
Раствор хранят в банке из темного стекла.

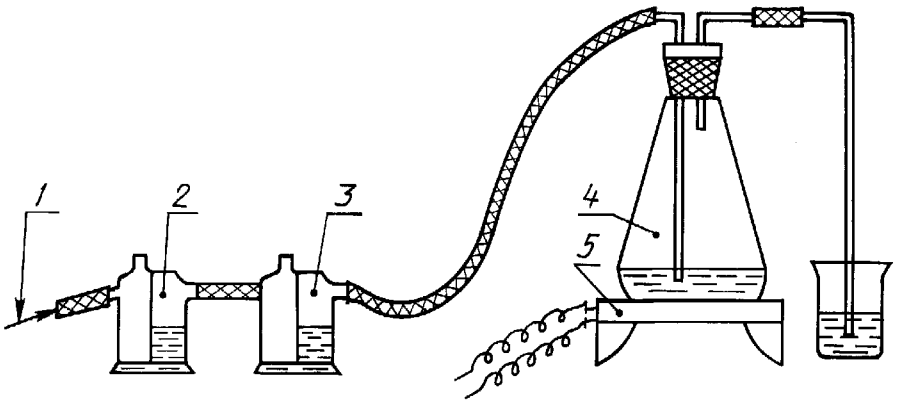
5 АППАРАТУРА

Обычное лабораторное оборудование и
5.1 Колба коническая вместимостью 300 см^3, закрытая пробкой с двумя выводными трубками (см. рисунок).

---

* Применяют при экспортно-импортных поставках.

Установка для определения двуокиси марганца



1 — углекислый газ; *2* — промывная склянка с раствором меди (50 г/дм^3); *3* — промывная склянка с водой; *4* — коническая колба (5.1); *5* — плита для нагревания

5.2 Источник углекислого газа.

6 ПРОБА

Отбор проб марганцевых руд проводят в соответствии с ИСО 4296-1 (см. ГОСТ 16598); приготовление проб — в соответствии с ИСО 4296-2 (см. ГОСТ 16598).

Анализируемую пробу измельчают до размера частиц менее 100 мкм (контролируют просеиванием через сито соответствующего размера) и высушивают на воздухе в лабораторных условиях.

7 ВЫПОЛНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

7.1 Навеска пробы

Взвешивают навеску пробы массой 0,25 г в коническую колбу (5.1).

7.2 Число определений

Число определений в соответствии с ИСО 4297 (ГОСТ 22772.0).

7.3 Контрольный опыт

Через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

7.4 Разложение навески

В коническую колбу, содержащую навеску (7.1), прибавляют 50 см^3 раствора двойной сернокислой соли железа (II) - аммония (4.2). Закрывают колбу пробкой и пропускают через нее углекислый газ, тщательно перемешивают и, не прекращая подачи углекислого газа, нагревают содержимое колбы до полного растворения навески (до исчезновения темноокрашенных частиц).

Колбу с раствором охлаждают, не прекращая подачи углекислого газа, открывают, добавляют 10 см^3 фосфорной кислоты (4.1), 2 см^3 раствора дифениламинсульфоната натрия (4.4), разбавляют холодной водой, из которой путем кипячения удален воздух, до 150 см^3 и оттитровывают избыток двойной сернокислой соли железа (II) - аммония раствором двухромовокислого калия (4.3) до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски.

8 ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

8.1 Расчет

Массовую долю активного кислорода X_{MnO_2} в процентах (по массе) рассчитывают по формуле

$$X_{MnO_2} = \frac{T \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{m} \cdot K$$

где T — титр стандартного раствора двухромовокислого калия (см. 4.3.2);

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

V_2 — объем стандартного раствора двухромовокислого калия, израсходованный на титрование избытка раствора двойной сернокислой соли железа (II) - аммония, см^3;

m — масса навески пробы, г;

K — коэффициент пересчета содержания активного кислорода на содержание его в сухом материале.

8.2 Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений не должны превышать указанных в таблице.

Массовая доля активного кислорода*, %	Допускаемые расхождения, % по массе	
	Три параллельных определения	Два параллельных определения
До 50	0,30	0,25
От 50 до 70	0,40	0,34
Св. 70 » 90	0,50	0,40

* Условно выраженная в виде двуокиси марганца.

УДК 622.341.2:543.06:006.354 МКС 73.060 А39 ОКСТУ 0730

Ключевые слова: руды марганцевые, концентраты марганцевые, агломераты марганцевые, марганца двуокись, испытание

Редактор *Т.С.Шеко*
Технический редактор *Л.А.Кузнецова*
Корректор *Н.Л.Шнайдер*
Компьютерная верстка *А.Н.Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 02.02.98. Подписано в печать 26.05.98. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,90.
Тираж 229 экз. С/Д 3082. Зак. 688.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14,
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru