УДК 669.74 : 546.821.06 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

МАРГАНЕЦ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ
Метод определения содержания титана

Metallic manganese. Method for the determination of titanium content

ГОСТ 16698.11—71

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 17/II 1971 г. № 260 срок введения установлен

с 1/VII 1972 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на металлический марганец и устанавливает фотоколориметрический метод определения содержания титана (при содержании титана от 0,002 до 0,10%).

Метод основан на образовании окрашенного в желто-оранжевый цвет комплексного соединения титана с диантипирилметаном. По интенсивности окраски комплекса находят содержание титана. Титан предварительно выделяют купферроном. Мешающее влияние трехвалентного железа и пятивалентного ванадия устраняют прибавлением аскорбиновой кислоты.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 16698.0—71.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-М или другого типа.

Кислота серная по ГОСТ 4204—66 и разбавленная 1 : 2, 1 : 4, 1 : 9, 1 : 100.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и плотностью 1,12 *г/см*^{3}.

Нитрозофенилгидроксиламина аммонийная соль (купферрон) по ГОСТ 5857—51, свежеприготовленный 6%-ный водный раствор.

Промывная жидкость; готовят следующим образом: к 1 *л* воды приливают 10 *мл* концентрированной серной кислоты, охлаждают, приливают 10 *мл* купферрона и перемешивают.

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

gost.e-ecolog.ru

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—65.

Аскорбиновая кислота (витамин С) по ГОСТ 4815—54, х. ч., 10%-ный раствор.

Диантипирилметан. При отсутствии диантипирилметана заводского изготовления его можно приготовить из антипирина следующим образом: навеску антипирина растворяют в небольшом количестве воды, добавляют 1—2 *мл* концентрированной соляной кислоты и раствор формалина, исходя из соотношения 3—4 *мл* формалина на 1 *г* антипирина. Смесь нагревают на водяной бане 30—40 *мин*. Теплый раствор нейтрализуют аммиаком до появления слабого запаха. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают. После высушивания реактив готов к применению. Для получения диантипирилметана высокой степени чистоты рекомендуется его перекристаллизовать из спирта.

Диантипирилметан, 1%-ный раствор; готовят следующим образом: 10 *г* диантипирилметана растворяют в 300—400 *мл* воды, содержащей 15 *мл* концентрированной серной кислоты. Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 *л*, доливают до метки водой и перемешивают.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64.

Формалин технический по ГОСТ 1625—61.

Квасцы железоаммонийные (железо III-аммоний сернокислый) по ГОСТ 4205—68, раствор; готовят следующим образом: 8,63 *г* железоаммонийных квасцов растворяют при слабом нагревании в 500 *мл* воды, содержащей 5 *мл* разбавленной 1:1 серной кислоты, и разбавляют водой до 1 *л*.

1 *мл* раствора содержит 0,001 *г* железа.

Титан сернокислый, стандартный раствор; готовят следующим образом: 0,1668 *г* двуокиси титана помещают в платиновую чашку и сплавляют с 5—6 *г* пиросернокислого калия при 800—850°С. Плав растворяют при слабом нагревании в 400 *мл* разбавленной 1 : 4 серной кислоты в стакане вместимостью 600 *мл*. Полученный раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 1 *л*. Фильтр промывают 3—4 раза разбавленной 1 : 4 серной кислотой. Раствор доливают водой до метки и перемешивают.

1 *мл* раствора содержит 0,0001 *г* титана.

Установка титра стандартного раствора сернокислого титана

Отбирают 100 *мл* раствора сернокислого титана в стакан вместимостью 250—300 *мл* и приливают при перемешивании раствор аммиака до получения pH 8—9 (по универсальной индикаторной бумаге) и в избыток 3—5 *мл*. Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, осадок количественно переносят на фильтр

«белая лента» и промывают 3—4 раза теплой водой, содержащей в 1 *л* 10 *мл* аммиака. Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 1000—1100°С до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Одновременно проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов.

Титр раствора сернокислого титана (*T*), выраженный в *г/мл* титана, вычисляют по формуле:

$$T = \frac{[(g - g_1) - (g_2 - g_3)] \cdot K}{V},$$

где:

g — масса тигля с осадком двуокиси титана в *г*;

g_1 — масса тигля без осадка двуокиси титана в *г*;

g_2 — масса тигля с осадком контрольного опыта в *г*;

g_3 — масса тигля без осадка контрольного опыта в *г*;

K — коэффициент пересчета двуокиси титана на титан, равный 0,5995;

V — объем раствора сернокислого титана, взятый для установки титра, в *мл*.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску металлического марганца 1 *г* помещают в стакан вместимостью 300—400 *мл* и накрывают часовым стеклом. Слегка сдвинув часовое стекло, приливают небольшими порциями (во избежание разбрызгивания) 25—30 *мл* разбавленной 1 : 2 серной кислоты. После окончания бурной реакции приливают небольшими количествами (через носик стакана, не снимая часовое стекло) 1—2 *мл* концентрированной азотной кислоты и нагревают 5—10 *мин* до удаления бурых окислов азота и окончательного растворения всей навески. Сняв часовое стекло, обмывают его над стаканом небольшим количеством воды, прибавляют 1 *мл* раствора железоаммонийных квасцов, после чего выпаривают раствор на песчаной бане до появления густых белых паров серного ангидрида, которым дают выделяться в течение 5—10 *мин*.

Стакан охлаждают, осторожно приливают 40—50 *мл* холодной воды, нагревают до растворения солей и фильтруют раствор (при наличии кремниевой кислоты) через фильтр «белая лента» в стакан вместимостью 350—400 *мл*. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячей водой и отбрасывают. Содержимое стакана разбавляют водой до 150 *мл*. Раствор, содержащий около 4—5 *мл* серной кислоты на каждые 100 *мл*, охлаждают до 10—12°С, прибавляют немного беззольной бумажной массы и осаждают титан

15—20 *мл* раствора купферрона, приливая его тонкой струей при непрерывном перемешивании до начала выпадения бурого осадка купферроната железа. Стакан с раствором и выпавшим осадком оставляют на 30 *мин* при 10—12°С. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» и промывают промывной жидкостью. Фильтрат отбрасывают, а фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 700—800°С.

Прокаленный осадок сплавляют с 3—5 *г* пиросернокислого калия при 800—850°С. Плав выщелачивают 20 *мл* разбавленной 1 : 9 серной кислоты при нагревании.

Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в колбу вместимостью 50 *мл*. Фильтр промывают 3—4 раза разбавленной 1 :100 серной кислотой, собирая промывные воды в колбу с фильтратом. Фильтр отбрасывают. Раствор в мерной колбе охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть раствора 25 *мл* (при содержании титана от 0,002 до 0,02%), 10 *мл* (при содержании титана свыше 0,02 до 0,05%) или 5 *мл* (при содержании титана свыше 0,05 до 0,10%) помещают в мерную колбу вместимостью 100 *мл*, приливают 5 *мл* раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 5—7 *мин* до полного восстановления трехвалентного железа и пятивалентного ванадия. Затем к раствору прибавляют 10 *мл* соляной кислоты плотностью 1,12 *г/см*^{3} и 25 *мл* раствора диантипирилметана. Раствор в колбе доливают водой до метки и перемешивают.

В качестве раствора сравнения применяют воду.

Через 1 *ч* измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром (область светопропускания 435—455 *ммк*) в кювете с толщиной слоя 50 *мм*. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт на содержание титана в реактивах. По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора с учетом поправки контрольного опыта находят содержание титана по калибровочному графику.

3.2. Построение калибровочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 100 *мл* наливают из микробюретки 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 *мл* стандартного раствора сернокислого титана, что соответствует 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 и 0,1 *мг* титана. В седьмую колбу стандартный раствор не вносят, она служит для определения поправки на содержание титана в реактивах. Затем в каждую колбу приливают по 5 *мл* аскорбиновой кислоты, по 10 *мл* соляной кислоты плотностью 1,12 *г/см*^{3} и по 25 *мл* раствора диантипирилметана, перемешивая растворы после добавления каждого реактива. Растворы в колбах доливают водой до метки и перемешивают. Через 1 *ч* измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с синим свето-

фильтром (область светопропускания 435—455 *ммк)* в кювете с толщиной слоя 50 *мм*. В качестве раствора сравнения применяют воду.

По найденным значениям оптической плотности растворов с учетом поправки на содержание титана в реактивах и соответствующим концентрациям титана строят калибровочный график.

4. ПОДСЧЕТ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

4.1. Содержание титана в металлическом марганце *(X)* в процентах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{g \cdot 100}{G \cdot 1000},$$

где:

g — количество титана, найденное по калибровочному графику, в *мг*;

G — навеска, соответствующая аликвотной части раствора, в *г*.

4.2. Допускаемые расхождения между результатами анализа не должны превышать величин, указанных в таблице.

Содержание титана в %	Допускаемые расхождения между крайними результатами анализа в абс. %
От 0,002 до 0,005	0,0008
Св. 0,005 » 0,01	0,002
» 0,01 » 0,025	0,004
» 0,025 » 0,05	0,010
» 0,05 » 0,10	0,015

СОДЕРЖАНИЕ

ГОСТ 16698.0—71 Марганец металлический. Общие требования к методам анализа . . . 3

ГОСТ 16698.1—71 Марганец металлический. Метод определения содержания марганца . . . 5

ГОСТ 16698.2—71 Марганец металлический. Метод определения содержания углерода 10

ГОСТ 16698.3—71 Марганец металлический. Метод определения содержания серы 18

ГОСТ 16698.4—71 Марганец металлический. Методы определения содержания фосфора 23

ГОСТ 16698.5—71 Марганец металлический. Методы определения содержания кремния 32

ГОСТ 16698.6—71 Марганец металлический. Методы определения содержания железа 38

ГОСТ 16698.7—71 Марганец металлический. Метод определения содержания никеля 45

ГОСТ 16698.8—71 Марганец металлический. Метод определения содержания кобальта 52

ГОСТ 16698.9—71 Марганец металлический. Методы определения содержания меди 57

ГОСТ 16698.10—71 Марганец металлический. Методы определения содержания алюминия 66

ГОСТ 16698.11—71 Марганец металлический. Метод определения содержания титана . . . 74

Изменение № 1 ГОСТ 16698.11—71 Марганец металлический. Метод определения содержания титана .

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.05.84 № 1703 срок введения установлен

с 01.12.84

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Наименование стандарта изложить в новой редакции: **«Марганец металлический и марганец металлический азотированный. Метод определения титана**

Metallic manganese and nitrated manganese. Method for the determination of titanium».

Вводную часть изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения титана при массовой доле титана в металлическом марганце и металлическом азотированном марганце от 0,005 до 0,10 %.

Метод основан на взаимодействии четырехвалентного титана с диантипирилметаном с образованием комплексного соединения, окрашенного в золотисто-желтый цвет, и измерении оптической плотности на спектрофотометре при длине волны 400 нм или на фотоэлектроколориметре в диапазоне длин волн от 380 до 400 нм. Мешающее влияние трехвалентного железа устраняют восстановлением аскорбиновой кислотой».

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 16698.0—71 на ГОСТ 13020.0—75.

Раздел 1 дополнить пунктом — 1.2: «1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73».

Разделы 2—4 изложить в новой редакции:

«2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4214—77, раствор 1:4.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77, раствор 1:1.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и растворы 1:1 и 1:6.

Кислота аскорбиновая, свежеприготовленный раствор с массовой долей 5 %.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—79, свежеприготовленный раствор с массовой долей 5 %.

Восстановительная смесь; готовят следующим образом: раствор аскорбиновой кислоты и раствор гидроксиламина берут в равных объемах 1.1.

Натрий уксуснокислый по ГОСТ 199—78, раствор с массовой долей 50 %.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

(Продолжение см. стр. 72)

Диантипирилметан, свежеприготовленный раствор с массовой долей 4 % в соляной кислоте 1 6.

Железо карбонильное, раствор с массовой долей 2 %; готовят следующим образом: 10 г железа, не содержащего титан, помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 200 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. В процессе растворения осторожно прибавляют азотную кислоту до полного окисления железа, затем раствор охлаждают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172—76.

Двуокись титана по ГОСТ 9608—83.

Титан сернокислый, стандартный раствор; готовят следующим образом: 0,1668 г двуокиси титана помещают в платиновую чашку и сплавляют с 5—6 г пиросернокислого калия при температуре 800—850 °С. Плав растворяют при слабом нагревании в 400 см³ раствора серной кислоты в стакане вместимостью 600 см³. Полученный раствор фильтруют через быстрофильтрующий фильтр в мерную колбу вместимостью 1 дм³. Фильтр промывают 3—4 раза раствором серной кислоты. Раствор в колбе доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация титана в растворе равна 0,0001 г/см³.

Устанавливают массовую концентрацию раствора следующим образом: 100 см³ стандартного раствора помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и приливают при перемешивании раствор аммиака до получения pH 8—9 по универсальному индикатору. Раствор с выпавшим осадком нагревают до кипения, переносят осадок на быстрофильтрующий фильтр и промывают 3—4 *раза теплой водой, содержащей несколько капель аммиака.*

Фильтр с осадком помещают в предварительно прокаленный до постоянной массы и взвешенный платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 1000—1100 °С до постоянной массы. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Одновременно проводят контрольный опыт.

Массовую концентрацию раствора (C), выраженную в г/см³ титана, вычисляют по формуле

$$C = \frac{[(m - m_1) - (m_2 - m_3)] \cdot 0{,}5995}{v},$$

где m — масса тигля с осадком двуокиси титана, г;

m_1 — масса пустого тигля, г;

(Продолжение см. стр. 73)

m_2 — масса тигля с осадком контрольного опыта, г;

m_3 — масса пустого тигля, в котором находится осадок контрольного опыта, г;

0,5995 — коэффициент пересчета двуокиси титана на титан;

v — объем аликвотной части раствора, см³.

Бумага индикаторная Конго.

3. Проведение анализа

3.1. Навеску металлического марганца или металлического азотированного марганца массой 1 г помещают в платиновую или стеклоуглеродистую чашку, приливают 15 см³ раствора азотной кислоты, 10 см³ фтористоводородной кислоты, нагревают до растворения, затем приливают 10 см³ раствора серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Содержимое чашки охлаждают, приливают 30—50 см³ воды, нагревают до растворения солей, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Если раствор мутный, его предварительно фильтруют через фильтр средней плотности.

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят аликвотную часть анализируемого раствора, указанную в табл. 1, приливают 2 см³ раствора железа, нейтрализуют раствором уксуснокислого натрия до розовой окраски бумаги Конго, затем по каплям приливают раствор соляной кислоты 1:1 до перехода окраски бумаги Конго в синий цвет. Приливают 5 см³ восстановительной смеси, перемешивают и оставляют на 10 мин до полного восстановления железа. Затем приливают 10 см³ соляной кислоты и 10 см³ раствора диантипирилметана, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля титана, %	Объем аликвотной части анализируемого раствора, см³
От 0,005 до 0,01	50
Св. 0,01 » 0,025	50
» 0,025 » 0,05	25
» 0,05 » 0,10	10

Через 40 мин измеряют оптическую плотность анализируемого раствора на спектрофотометре при длине волны 400 нм или фотоэлектроколориметре

(Продолжение см. стр. 74)

в диапазоне длин волн от 380 до 400 нм В качестве раствора сравнения применяют раствор контрольного опыта.

После вычитания значения оптической плотности раствора контрольного опыта из значения оптической плотности анализируемого раствора находят массу титана по градуировочному графику.

3.2. Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью по 100 см³ отбирают из микробюретки 0,25; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,25 см³ стандартного раствора сернокислого титана, что соответствует 0,000025; 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,0001; 0,000125 г титана. В седьмую колбу стандартный раствор не приливают.

Во все колбы приливают по 10 см³ воды, по 2 см³ раствора железа и далее анализ проводят, как указано в п. 3.1.

Раствором сравнения служит раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора сернокислого титана.

По полученным значениям оптических плотностей и соответствующим им массам титана строят градуировочный график.

4. Обработка результатов

4.1. Массовую долю титана (X) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля титана, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01	0,004
Св. 0,01 » 0,02	0,006
» 0,02 » 0,05	0,010
» 0,05 » 0,10	0,015

(ИУС № 9 1984 г.)

Изменение № 2 ГОСТ 16698.11—71 Марганец металлический и марганец металлический азотированный. Метод определения титана

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 28.09.89 № 2980

Дата введения 01.05.90

Раздел 1 Заменить ссылки ГОСТ 13020 0—75 на ГОСТ 27349—87, ГОСТ 6613—76 на ГОСТ 6613—86

Пункт 4 2 изложить в новой редакции «4 2 Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли титана приведены в табл 2

(Продолжение см с 100)

Таблица 2

Массовая доля титана, %	Погрешность результата анализа Δ, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях $d_к$	двух параллельных определений d_2	трех параллельных определений d_3	результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения δ
От 0,005 до 0,01 включ	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
Св 0,01 » 0,02 »	0,005	0,006	0,005	0,006	0,003
» 0,02 » 0,05 »	0,008	0,010	0,008	0,010	0 005
» 0,05 » 0,10 »	0,012	0,015	0,012	0,015	0,008

(ИУС № 1 1990 г)

Редактор *Чекменева В. В.*

Сдано в набор 24/II 1971 г. Подп. в печ. 27/IV 1971 г. 5,0 п. л. Тир. 16 000 Цена 27 коп.

Издательство стандартов. Москва, К-1, ул. Щусева, 4
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 515

gost.e-ecolog.ru