УДК 669.11—492.001.4 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ПОРОШОК ЖЕЛЕЗНЫЙ

Методы определения марганца

Iron powder
Methods for the determination of manganese

ГОСТ 16412.4—91

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический персульфатный (при массовой доле марганца от 0,1 % и выше) и фотометрический (при массовой доле марганца от 0,02 до 0,8 %) методы определения марганца в железном порошке.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца надсернокислым аммонием в присутствии катализатора азотнокислого серебра до марганцевой кислоты с последующим титрованием семивалентного марганца раствором арсенит-нитрита натрия. В качестве титрованного раствора допускается также использование раствора тиосульфата натрия.

2.2. Реактивы и растворы

Кислота серная по ГОСТ 4204 и разбавленная 2 : 3.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Смесь кислот: к 500 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 125 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты и 275 см³ азотной кислоты и перемешивают.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, свежеприготовленный раствор с массовой долей 15 %.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 0,1 %.

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

gost.e-ecolog.ru

Натрий углекислый кислый по ГОСТ 4201.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 15 %.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197.

Натрий мышьяковистокислый, содержащий азотистокислый натрий (арсенит-нитрит натрия), титрованный раствор: 0,2 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 600 см³, растворяют в 25 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 15% при умеренном нагревании и непрерывном размешивании. Раствор разбавляют водой до 200 см³, охлаждают, приливают разбавленную серную кислоту до кислой реакции по лакмусу и добавляют избыток ее 2—3 см³. Избыток серной кислоты нейтрализуют углекислым кислым натрием по лакмусу. К полученному раствору прибавляют 0,85 г азотистокислого натрия и перемешивают до растворения соли. Содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки, тщательно перемешивают.

Раствор арсенит-нитрита натрия можно также приготовить из мышьяковистокислого натрия: 0,4 г мышьяковистого натрия растворяют в 200 см³ воды, прибавляют 0,75 г азотистокислого натрия, перемешивают до полного растворения, разбавляют водой до 1 дм³ и тщательно перемешивают.

Натрия тиосульфат кристаллический (серноватистокислый) по ГОСТ 244, титрованный раствор: 0,65 г тиосульфата натрия растворяют на холоду в 1 дм³ свежепрокипяченной и охлажденной воды. К полученному раствору для его стабилизации добавляют 0,2 г углекислого натрия, тщательно перемешивают и дают отстояться 10 сут. Раствор тиосульфата натрия хранят в темных склянках, защищенных от действия окислителей и углекислого газа воздуха.

Устанавливают массовую концентрацию раствора мышьяковистокислого натрия и серноватистокислого натрия по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и массовой доле марганца к анализируемому железному порошку.

Массовую концентрацию раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия (T), выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{C_{ст} \cdot m}{V \cdot 100},$$

где $C_{ст}$ — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

m — масса стандартного образца, г;

V — объем раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³.

2.3 Проведение испытания

При определении массовой доли марганца берут навеску железного порошка массой 1 г (при массовой доле марганца от 0,1 до 0,2%), 0,2 г (при массовой доле марганца от 0,2% и выше) и помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 30 см³ смеси кислот и содержимое колбы умеренно нагревают до растворения всей навески. Раствор кипятят 5 мин для удаления окислов азота. К раствору прибавляют 100 см³ воды, 5 см³ раствора азотнокислого серебра, 20 см³ свежеприготовленного раствора надсернокислого аммония, доводят до кипения и кипятят содержимое колбы не более 1 мин. Колбу с раствором снимают с плиты, выдерживают в теплом месте 5 мин (до прекращения выделения пузырьков кислорода). Затем охлаждают в проточной воде до комнатной температуры и немедленно титруют марганцовую кислоту раствором арсенита-нитрита натрия (или тиосульфата натрия). Титрованный раствор приливают со скоростью 5—6 см³/мин до перехода окраски титруемого раствора в бледно-розовую, последующие порции раствора прибавляют по каплям до полного исчезновения розовой окраски.

2.4 Обработка результатов

2.4.1 Массовую долю марганца (X) в процентах вычисляют по формуле

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

где V — объем раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора пробы, см³,

V_1 — объем раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

T — массовая концентрация раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, выраженная в г/см³ марганца;

m — масса навески железного порошка, г.

2.4.2 Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,02 до 0,05 включ.	0,005
Св. 0,05 » 0,20 »	0,01
» 0,20 » 0,40 »	0,02
» 0,40 » 0,80 »	0,03

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца до семивалентного периодатом калия в сернокислом растворе. Определению мешают ионы трехвалентного железа. Для их маскировки, а также с целью предотвращения образования нерастворимых соединений периодата марганца применяют фосфорную кислоту.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1 : 1.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Смесь кислот для растворения: к 500 см³ воды осторожно при непрерывном помешивании приливают 90 см³ серной кислоты, охлаждают и приливают 275 см³ азотной кислоты.

Смесь серной и фосфорной кислот: к 700 см³ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 150 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 150 см³ фосфорной кислоты, перемешивают и охлаждают.

Калий йоднокислый (периодат) по нормативно-технической документации.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3%.

Карбонильное железо, ос. ч.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Вода, свободная от восстанавливающих веществ: в колбу вместимостью 2 дм³ наливают 1 дм³ воды, приливают по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге и нагревают до кипения, затем колбу снимают с плиты, прибавляют несколько кристаллов периодата калия, кипятят 5 мин и охлаждают.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,2877 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют в 100 см³ воды, добавляют 20 см³ разбавленной серной кислоты, нагревают, добавляют по каплям раствор перекиси водорода до обесцвечивания и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 50 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0001 г марганца.

Раствор Б: 200 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят водой до метки и перемешивают, готовят перед применением.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,00002 г марганца.

3.3. Проведение анализа

Для определения марганца берут следующие навески железного порошка массой: 1 г (при массовой доле марганца от 0,02 до 0,20%), 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,20 до 0,40%), 0,25 г (при массовой доле марганца от 0,40 до 0,80%) и помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ смеси кислот и растворяют при умеренном нагревании. После растворения железного порошка раствор кипятят 3—5 мин до удаления окислов азота. Содержимое стакана охлаждают, добавляют 20 см³ воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 10 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, добавляют 25 см³ воды, 15 см³ смеси серной и фосфорной кислот, 0,5 г йоднокислого калия. Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 3 мин и выдерживают в теплом месте 10 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют на спектрофотометре при $\lambda=525$ нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания при $\lambda=525$—530 нм.

Раствором сравнения служит навеска карбонильного железа, проведенная через все стадии анализа.

Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику.

3.3.1. *Построение градуировочного графика*

В семь конических колб вместимостью 250 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа и в шесть из них последовательно добавляют 1, 3, 5, 7, 9, 11 см³ стандартного раствора Б марганца, что соответствует $2\cdot10^{-5}$; $6\cdot10^{-5}$; $1\cdot10^{-4}$; $1{,}4\cdot10^{-4}$; $1{,}8\cdot10^{-4}$; $2{,}2\cdot10^{-4}$ г марганца. В седьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактиве. Затем приливают по 20 см³ смеси кислот для растворения. Раствор кипятят до удаления окислов азота, прибавляют по 25 см³ воды, 0,5 г йоднокислого калия, кипятят в течение 3 мин и оставляют в теплом месте на 10 мин. Растворы охлаждают, переливают в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Значение оптической плотности окрашенных растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 525 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания при $\lambda=525$—530 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

3.4. Обработка результатов

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

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

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

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

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Академией наук УССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Н. Клименко, канд. техн. наук; **А. Е. Кущевский,** канд. хим. наук; **В. А. Дубок,** канд. хим. наук (руководитель темы); **В. И. Корнилова,** канд. хим. наук; **В. В. Гарбуз,** канд. хим. наук; **Л. Д. Бернацкая**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 16.05.91 № 692

3. **ВЗАМЕН** ГОСТ 16412.4—80

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, раздела
ГОСТ 244—76	2 2
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3760—79	3 2
ГОСТ 4197—74	2 2
ГОСТ 4201—79	2 2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3 2
ГОСТ 4328—77	2 2
ГОСТ 4461—77	2 2; 3 2
ГОСТ 6552—80	2.2; 3 2
ГОСТ 10929—76	3 2
ГОСТ 20478—75	3.2
ГОСТ 20490—75	3.2
ГОСТ 28473—90	Разд. 1

gost.e-ecolog.ru