УДК 669.15'782—198 : 546.711.06 : 006.354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ГОСТ 13230.5—81

(СТ СЭВ 2193—80)

Взамен ГОСТ 13230.5—67

ФЕРРОСИЛИЦИЙ

Методы определения марганца

Ferrosilicon. Methods for the determination of manganese

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3028 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический арсенит-нитритный, фотометрический перйодатный и атомно-абсорбционный методы определения марганца в ферросилиции (при массовой доле от 0,1 до 1,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2193—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Отбор проб проводят по ГОСТ 20016—74 со следующим дополнением: лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АРСЕНИТ-НИТРИТНЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного в сернокислом растворе надсернокислым аммонием в присутствии катализатора — азотнокислого серебра.

Полученную марганцевую кислоту оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.2. Реактивы и растворы

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 4.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328—77, 15%-ный раствор.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478—75, 25%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,25%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 0,25%-ный раствор.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74 и 1%-ный раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77, разбавленная 1 : 10.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Стандартный раствор марганца: 0,5 г металлического марганца растворяют при нагревании в 25 см³ азотной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно приливают 30 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают или 1,438 г перекристаллизованного марганцевокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1), по каплям до обесцвечивания раствор перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация стандартного раствора по марганцу равна 0,0005 г/см³.

Раствор арсенит-нитрита натрия: 1,5 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 25 см³ раствора горячей гидроокиси натрия, разбавляют до 120 см³ водой, охлаждают, нейтрализуют серной кислотой (1:1) и добавляют 1—2 см³ в избыток.

Избыток серной кислоты нейтрализуют сухим углекислым натрием по универсальному индикатору до pH 7. 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 и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия, выраженную в г/см³ марганца, устанавливают или по стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа, или по стандартному раствору марганца.

Для этого в зависимости от содержания марганца в ферросилиции в конические колбы вместимостью по 250 см³ помещают 1—5 см³ стандартного раствора марганца, что соответствует 0,0005—0,0025 г марганца. Приливают 30 см³ серной кислоты (1 : 4), 5 см³ ортофосфорной кислоты и 100 см³ воды.

Раствор нагревают до кипения, затем приливают 10 см³ азотнокислого серебра, 20 см³ надсернокислого аммония и снова нагревают до кипения. Кипятят 30—40 с, после чего снимают с плиты и выдерживают в теплом месте до прекращения выделения пузырьков кислорода.

Раствор охлаждают в проточной воде, приливают 5 см³ хлористого натрия и тотчас титруют раствором арсенит-нитрита натрия.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ марганца, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100},$$

где C — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

m — масса навески, г;

V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия (C_1), установленную по стандартному раствору и выраженную в г/см³ марганца, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V}{V_1},$$

где C_2 — массовая концентрация раствора сернокислого марганца, выраженная в г/см³ марганца;

V — объем стандартного раствора марганца, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,10 до 0,50%) или 0,25 г (при массовой доле марганца свыше 0,50%) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 15 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения и 10 см³ азотной кислоты в избыток. Чашку с раствором помещают на плиту, выпаривают до 10 см³, после чего приливают 15 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до выделения паров серного ангидрида.

После охлаждения в чашку приливают 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании, затем содержимое чашки переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют раствор горячей водой до 150 см³, приливают 5 см³ ортофосфорной кислоты, 10 см³ раствора азотнокислого серебра и нагревают до кипения.

К горячему раствору осторожно приливают 20 см³ раствора надсернокислого аммония, нагревают и кипятят в течение 30—40 с, после чего раствор оставляют стоять в теплом месте 10—15 мин. Затем содержимое колбы охлаждают в проточной воде, приливают 5 см³ хлористого натрия, перемешивают и тотчас титруют раствором арсенит-нитрита натрия до полного исчезновения розовой окраски.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия по марганцу, г/см³;

V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески анализируемого образца, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,25	0,025
Св. 0,25 „ 0,35	0,030
„ 0,35 „ 0,5	0,035
„ 0,5 „ 1,0	0,05

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРЙОДАТНЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора марганцовой кислоты, образующейся в результате окисления двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием (перйодатом) в сернофосфорнокислой среде.

3.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:4, 1:200.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий йоднокислый 2%-ный раствор: 20 г йоднокислого калия добавляют к 1 дм³ горячей серной кислоты (1:200) и кипятят, накрыв колбу часовым стеклом, до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. При хранении часть перйодата выпадает в осадок, поэтому перед применением раствор нагревают до растворения осадка и пользуются горячим раствором.

Перекись водорода по ГОСТ 177—77, разбавленная 1:100.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартный раствор марганца: 0,2877 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1:1) и восстанавливают перманганат, добавляя из бюретки точно до обесцвечивания раствор перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают или

0,1000 г марганца металлического помещают в стакан вместимостью 200 см³, прибавляют 25 см³ воды и 10 см³ серной кислоты (1:1). Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения металла и продолжают нагревать еще в течение 2—3 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация стандартных растворов по марганцу равна 0,0001 г/см³.

Вода, свободная от органических примесей: в колбу вместимостью 1,5—2 дм³ наливают 1 дм³ дистиллированной воды, приливают по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге и нагревают содержимое колбы до кипения. Колбу с водой снимают с плиты, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5—7 мин и охлаждают. Вода, свободная от органических примесей, применяется для проведения анализа и приготовления реактивов.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой 0,1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 5 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения и сверх этого приливают еще 5 см³ азотной кислоты.

Чашку с раствором помещают на плиту, полностью растворяют навеску при нагревании, приливают 15 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серного ангидрида.

После охлаждения в чашку приливают 30 см³ тепловой воды и растворяют соли при нагревании.

Раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 70 см³ воды, 5 см³ ортофосфорной кислоты и нагревают до полного растворения солей, затем приливают 40 см³ раствора йоднокислого калия. Раствор нагревают до кипения и выдерживают 25—30 мин при температуре, близкой к кипению. После этого раствору дают остыть при комнатной температуре, затем переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Через 1 ч измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при $\lambda_{max}=525$ нм или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта на загрязнение реактивов, проведенного через весь ход анализа.

Содержание марганца находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартными образцами, близкими по составу к анализируемой пробе и проведенными через все стадии анализа.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В пять конических колб из шести вместимостью по 250 см³ помещают 1, 3, 5, 7 и 10 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007 и 0,0010 г марганца. В шестую колбу стандартный раствор марганца не вносят. Во все шесть колб приливают по 100 см³ воды, по 15 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и по 5 см³ ортофосфорной кислоты. Растворы нагревают до кипения, приливают по 40 см³ раствора йоднокислого калия, снова нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению 25—30 мин. Далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.

В качестве раствора сравнения используют раствор шестой колбы.

3.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески, г.

3.4.2. Массовую долю марганца (X_2) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C(D-D_2)}{D_1-D_2},$$

где C — массовая доля марганца в стандартном образце, %;
D — оптическая плотность раствора анализируемой пробы;
D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;
D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм, в пламени ацетилен — воздух.

Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в последние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1 : 1 и 1 : 9.

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор, с массовой концентрацией железа 10 мг/см^3: 43,17 г железоаммонийных квасцов растворяют в 100 см^3 воды, добавляют 50 см^3 серной кислоты (1 : 9), переливают в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное, не содержащее марганца.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,5 г марганца металлического растворяют при нагревании в 20 см^3 серной кислоты (1 : 1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают или

1,438 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и точно до обесцвечивания, по каплям, раствор перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация марганца в растворе А равна 0,0005 г/см³.

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

Массовая концентрация марганца в растворе Б равна 0,00005 г/см³.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 10 мг/см³: 19,069 г калия хлористого растворяют в 100 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску ферросилиция массой 1 г помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, затем по каплям, до полного растворения пробы, приливают азотную кислоту и еще 5 см³ в избыток. Раствор выпаривают до 5 см³, приливают 20 см³ серной кислоты (1 : 9) и нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают 30 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от содержания марганца в пробе объем аликвотной части раствора и раствора хлористого калия берут, как указано в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Объем, см³	
	аликвотной части	хлористого калия
От 0,1 до 0,2	25	7,5
Св. 0,2 „ 0,5	10	9,0
„ 0,5 „ 1,0	5	9,5

Аликвотную часть и хлористый калий помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемеши-

вают. Полученный раствор вводят путем распыления в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 279,5 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена. Одновременно с проведением анализа, в тех же условиях проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов марганцем, добавляя при этом вместо ферросилиция по 0,01 г железа на каждый процент железа в пробе.

Измерение абсорбции анализируемых растворов и раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают, в зависимости от содержания железа в анализируемой пробе и аликвотной части раствора, соответствующее количество раствора железа, как указано в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля железа, %	Объем раствора железа, см³		
	Объем аликвотной части раствора, см³		
	5	10	25
От 5 до 10	0,4	0,8	2,0
Св. 10 » 20	0,8	1,6	4,0
» 20 » 30	1,2	2,4	6,0
» 30 » 40	1,8	3,6	9,0
» 40 » 50	2,2	4,4	11,0
» 50 » 60	2,8	5,6	14,0
» 60 » 70	3,2	6,4	16,0
» 70 » 80	3,8	7,6	19,0
» 80 » 85	4,2	8,4	21,0

Во все колбы прибавляют по 10 см³ раствора хлористого калия. Затем в шесть из семи мерных колб приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 и 0,0005 г марганца. Раствор седьмой мерной колбы служит для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов. Растворы доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию, как указано в п. 4.3.1.

Градуировочный график строят по найденным значениям абсорбции растворов для соответствующих количеств марганца за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю марганца (X_3) в процентах вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{m \cdot 100}{m_1},$$

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

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

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Изменение № 1 ГОСТ 13230.5—81 Ферросилиций. Методы определения марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19.02.87 № 279

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 20016—74 на ГОСТ 24991—81.

Пункт 2.2. Заменить слова: «15 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 150 г/дм^3», «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 250 г/дм^3», «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм^3» (2 раза), «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3».

Пункты 2.2, 3.2, 4.2. Заменить ссылку: ГОСТ 6008—75 на ГОСТ 6008—82.

Пункты 2.3, 3.3.1, 4.3.1 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции (кроме таблицы): «2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

Пункт 3.2. Заменить слова: «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3».

(Продолжение см. с. 48)

Пункт 3.4.2. Формулу изложить в новой редакции:

$$X = \frac{C \cdot D}{D_1} ;$$

экспликация. Исключить слова: «D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактива».

Пункт 3.4.3 изложить в новой редакции: «3.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

Пункт 4.2. Четвертый абзац. Исключить слова: «и 1:9»;

шестой абзац. Исключить слова: «не содержащее марганца».

Пункт 4.3.1. Заменить слова: «приливают 20 см^3 серной кислоты (1:9)» на «приливают 8 см^3 серной кислоты (1:1)».

Пункт 4.4.2 изложить в новой редакции: «4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

(ИУС № 5 1987 г.)

gost.e-ecolog.ru