УДК 669.14:669.13:006.354:546.711.06 Группа В09

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

# СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

## Методы определения марганца

Carbon steel and unalloyed cast iron.
Methods for determination of manganese

**ГОСТ 22536.5—87**

ОКСТУ 0809

с 01.01.88
Срок действия до 01.01.98

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический (при массовой доле марганца 0,3—3,0 %), потенциометрический (при массовой доле марганца 0,5—3,0 %), фотометрический (при массовой доле марганца 0,05—2,0 %), атомно-абсорбционный (при массовой доле марганца 0,1—3,0 %) методы определения марганца в углеродистой стали и нелегированном чугуне.

### 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22536.0—87.

### 2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернокислом растворе до семивалентного надсернокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра. Полученную марганцевую кислоту оттитровывают раствором арсенит нитрита натрия или раствором серноватистокислого натрия (тиосульфата натрия).

2.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Смесь кислот: к 550 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 90 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и приливают 260 см³ азотной кислоты.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478—75, свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор с массовой концентрацией 2,0 г/дм³.

Индикатор универсальный, бумага.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³.

Ангидрид мышьяковистый по ГОСТ 1973—77.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201—79.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Натрий гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой концентрацией 150 г/дм³.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4197—74.

Натрий мышьяковистокислый орто ($Na_3AsO_3$) по нормативно-технической документации.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат) по нормативно-технической документации, стандартный раствор; 0,65 г тиосульфата натрия растворяют в 1 дм³ свежепрокипяченной и охлажденной воды, добавляют 0,1 г углекислого натрия и перемешивают. Раствор оставляют на 2—3 сут.

Натрия арсенит-нитрит, стандартный раствор: 1,5 г мышьяковистого ангидрида растворяют в стакане вместимостью 400—600 см³ в 25 см³ горячего раствора гидроокиси натрия (150 г/дм³), разбавляют до 120 см³ водой, охлаждают, нейтрализуют серной кислотой, разбавленной 1:4, до pH 7 по универсальному индикатору и добавляют 2—3 см³ в избыток. Избыток серной кислоты нейтрализуют двууглекислым натрием до pH 7 по универсальному индикатору. К полученному раствору прибавляют 0,85 г азотнокислого натрия и перемешивают до растворения соды. Содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки, тщательно перемешивают и устанавливают массовую концентрацию стандартного раствора.

Раствор арсенит-нитрита можно также приготовить из мышьяковистокислого натрия орто; 1,0 г мышьяковистокислого натрия орто помещают в стакан вместимостью 400—600 см³, приливают 120—150 см³ теплой воды, добавляют 0,5 г углекислого натрия, 0,75 г азотистокислого натрия, перемешивают и разбавляют водой до 1 дм³.

При содержании в соли кристаллизационной воды ее учитывают при расчете навески, необходимой для приготовления стан-

дартного раствора. Массовую концентрацию арсенит-нитрита натрия и тиосульфата натрия устанавливают по стандартному образцу, близкому по химическому составу и содержанию марганца к анализируемой пробе и проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 2.3. Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия *(Т)*, выраженную в граммах марганца на 1 см³ раствора, вычисляют по формуле

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

где $C_{ст}$ — массовая доля марганца в стандартном образце, %;
$m$ — масса навески стандартного образца, г;
$V$ — объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли марганца (см. табл. 1) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. Раствор кипятят до удаления окислов азота. При анализе чугуна осадок графита и кремниевой кислоты отфильтровывают и промывают шесть-семь раз горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком отбрасывают.

Таблица 1

| Массовая доля марганца, % | Масса навески стали или чугуна, г |
|---|---|
| От 0,3 до 0,5 | 0,5 |
| Св 0,5 » 1,5 | 0,2 |
| » 1,5 » 3,0 | 0,1 |

Раствор разбавляют водой до 130—150 см³, прибавляют 10 см³ раствора азотнокислого серебра, 15 см³ свежеприготовленного раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения и выдерживают на теплом месте до прекращения выделения пузырьков кислорода. Затем раствор охлаждают в проточной воде до комнатной температуры (20—22 °С), приливают 10 см³ раствора хлористого натрия и немедленно титруют раствором арсенит-нитрита натрия до слабо-розовой окраски, после чего прибавляют его по каплям до полного исчезновения розовой окраски.

Вместо арсенит-нитрита натрия для титрования можно применять раствор тиосульфата натрия.

2.4. Обработка результатов

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

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

где $T$ — массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, выраженная в г/см$^3$ марганца;

$V$ — объем раствора арсенит-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см$^3$;

$m$ — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

| Массовая доля марганца, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % | |
|---|---|---|
| | при трех параллельных определениях | при двух параллельных определениях |
| От 0,05 до 0,10 | 0,006 | 0,005 |
| Св. 0,10 » 0,20 | 0,010 | 0,008 |
| » 0,20 » 0,40 | 0,020 | 0,016 |
| » 0,40 » 1,00 | 0,03 | 0,025 |
| » 1,00 » 2,00 | 0,04 | 0,03 |
| » 2,00 » 3,00 | 0,05 | 0,04 |

## 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца марганцовокислым калием до трехвалентного в нейтральном (pH 7) или слабощелочном растворе в присутствии пирофосфорнокислого натрия и потенциометрическом определении конца титрования.

3.2. Аппаратура и реактивы

Установка для потенциометрического титрования:

пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный, хлорсеребряный или вольфрамовый;

магнитная или механическая мешалка;

*милливольтметр постоянного тока или pH-метр, позволяющий* четко фиксировать изменение потенциала в точке эквивалентности при титровании с выбранной парой электродов. При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет производить измерения в пределах шкалы прибора.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:4, 1:10.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84.

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

Натрий пирофосфорнокислый по ГОСТ 342—77, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм$^3$.

Индикатор универсальный, бумага.

Мочевина по ГОСТ 6691—77.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, стандартный раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм$^3$: 0,64 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм$^3$ воды. Раствор переливают в склянку из темного стекла и оставляют на 8—10 сут, затем его декантируют или фильтруют через асбестовый фильтр в склянку из темного стекла.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия устанавливают не ранее следующего дня после его фильтрования по стандартному раствору марганца или по стандартному образцу, близкому по составу и содержанию марганца к анализируемой пробе.

Навеску марганцовокислого калия (перекристаллизованного) массой 0,15 г растворяют в 30 см$^3$ воды, прибавляют 10 см$^3$ соляной кислоты и выпаривают досуха. Последнюю операцию повторяют еще дважды. Соли растворяют в 10 см$^3$ соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см$^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

Отбирают аликвотную часть раствора 25 см$^3$ в стакан вместимостью 400 см$^3$, содержащий 100 см$^3$ насыщенного раствора пирофосфорнокислого натрия и 0,5 г мочевины. Операцию выполняют при непрерывном перемешивании раствора. Далее поступают, как указано в п. 3.3.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия *(T)*, выраженную в граммах марганца на 1 см$^3$ раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0{,}3476}{V},$$

где $m$ — масса навески марганцовокислого калия, соответствующая аликвотной части раствора, г;

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

0,3476 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на марганец.

3.3. Проведение анализа

Навеску стали или чугуна массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см$^3$ и растворяют при умеренном нагре-

вании в 20—30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, или серной кислоты, разбавленной 1:4, окисляют прибавляя по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания. Раствор выпаривают до 3—5 см³, добавляют 50—100 см³ воды и нейтрализуют раствором аммиака, разбавленным 1:1, до начала выпадения осадка гидроокисей железа. Если появится осадок гидроокисей металлов, то его растворяют, прибавляя по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1. Затем приливают 100 см³ раствора пирофосфата натрия и проверяют по универсальному индикатору среду раствора. Если среда раствора кислая, приливают раствор пирофосфорнокислого натрия до pH 7, если щелочная — по каплям соляную кислоту, разбавленную 1:1.

В стакан с испытуемым раствором помещают электроды, включают магнитную мешалку, перемешивают раствор 0,5—1 мин, и, не выключая мешалку, титруют марганец раствором марганцовокислого калия. Вначале раствор марганцовокислого калия приливают быстро, а вблизи точки эквивалентности — по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли или титруя до резкого отклонения стрелки прибора. Объем раствора марганцовокислого калия, соответствующий максимальному изменению показания прибора, принимают за объем, израсходованный на титрование.

После титрования электроды промывают серной кислотой, разбавленной 1:10, и водой. По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

3.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

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

$T$ — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в граммах марганца на 1 см³ раствора;

$m$ — масса навески, г.

3.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

## 4. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца

до семивалентного йоднокислым калием в сернокислой или азотнокислой среде (1,0—3,5 н) и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 530—545 нм. Оптимальная концентрация марганца 100—800 мкг в 100 см³ раствора.

Определению мешают ионы трехвалентного железа. Для их маскирования, а также с целью предотвращения образования нерастворимых соединений периодата марганца и комплекса железа с перманганат-ионом применяют ортофосфорную кислоту.

4.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:1 и 1:4.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Перекись водорода по ГОСТ 10929—76.

Калий йоднокислый по нормативно-технической документации.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Смесь кислот для растворения: к 550 см³ воды приливают 90 см³ серной кислоты при перемешивании, охлаждают и приливают 260 см³ азотной кислоты.

Стандартные растворы марганца

Раствор А: 0,5754 г марганцовокислого калия (перекристаллизованного) помещают в стакан вместимостью 600 см³ и растворяют в 300 см³ воды. К раствору прибавляют 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и осторожно, по каплям, при перемешивании добавляют перекись водорода до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до образования солей. Соли растворяют в 20—30 см³ воды, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,0002 г марганца.

Раствор Б: 50 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. 1 см³ раствора Б содержит 0,0001 г марганца.

Вода, не содержащая восстановителей. В колбу вместимостью 1,5—2 дм³ наливают 1 дм³ воды, приливают по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5—7 мин и охлаждают. Вода, не содержащая восстановителей, применяется для разбавления окисленных растворов, подготовленных для фотометрирования.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли марганца (табл. 3) помещают в стакан вместимостью

250—300 см³ и растворяют при умеренном нагревании в 30—50 см³ смеси кислот.

Таблица 3

| Массовая доля марганца, % | Масса навески стали, г | Аликвотная часть, см³ |
|---|---|---|
| От 0,05 до 0,25 | 0,3 | — |
| Св. 0,25 » 0,5 | 0,5 | 20 |
| » 0,5 » 1,0 | 0,2 | 20 |
| » 1,0 » 2,0 | 0,2 | 10 |

Раствор кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Если есть осадок (графит, кремниевая кислота), его отфильтровывают и промывают шесть-семь раз горячей водой. Фильтр с осадком отбрасывают, а фильтрат выпаривают до объема менее 100 см³. При массовой доле марганца от 0,05 до 0,25 % раствор переводят в коническую колбу вместимостью 100 см³ и продолжают анализ из раствора полной навески пробы. Если в пробе содержится более 0,25 % марганца, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, перемешивают и отбирают аликвотную часть в соответствии с табл. 3 в коническую колбу вместимостью 100 см³.

В колбу прибавляют 6 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см³ ортофосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия. Раствор разбавляют водой до 80 см³, нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют на водяной бане при температуре около 90 °С в течение 40—50 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, не содержащей восстановителей, и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530—545 нм.

Раствором сравнения служит оставшаяся часть окрашенного раствора каждой навески пробы, в которой восстанавливают марганцевую кислоту добавлением нескольких капель раствора азотистокислого натрия.

Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику или методом сравнения со стандартным образцом, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

2,5 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50 см³ смеси кислот. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают, переводят в мерную кол-

бу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают. В восемь конических колб вместимостью 100 см³ помещают по 10 см³ полученного раствора, в семь из них последовательно добавляют 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 см³ стандартного раствора Б марганцовокислого калия, что соответствует $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-4}$ г марганца. В восьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактивах.

К растворам в колбах прибавляют 6 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см³ ортофосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия. Растворы разбавляют водой до 80 см³, нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют на водяной бане при температуре около 90 °С в течение 40—50 мин. Растворы охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой, не содержащей восстановителей, и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530—545 нм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим значениям концентраций марганца строят градуировочный график. Допускается построение градуировочного графика в координатах: оптическая плотность — массовая доля марганца.

4.4. Обработка результатов

4.4.1. Массовую долю марганца ($X_2$) в процентах вычисляют по формуле

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

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

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

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

## 5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздух — ацетилен.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха и сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения марганца атомно-абсорбционным методом.

5.2. Аппаратура и реактивы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения марганца.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или ГОСТ 14261—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или ГОСТ 11125—84.

Марганец металлический марки Мр 00 по ГОСТ 6008—82.

Стандартные растворы солянокислого марганца

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

1 $см^3$ стандартного раствора А содержит 0,001 г марганца.

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

1 $см^3$ стандартного раствора Б содержит 0,0001 г марганца.

5.3. Подготовка к анализу

Прибор готовят в соответствии с прилагаемой инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 279,5 нм при массовой доле марганца менее 0,5 % или 403,0 нм при массовой доле марганца более 0,5 %. После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нулевое показание прибора.

5.4. Проведение анализа

5.4.1. Навеску стали или чугуна в зависимости от массовой доли марганца (табл. 4) помещают в стакан вместимостью 100 $см^3$ и растворяют в смеси 10 $см^3$ соляной и 3—5 $см^3$ азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 4 $см^3$ соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, ополоснув ее первыми порциями фильтрата.

Для приготовления контрольного раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ помещают 4 $см^3$ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Распыляют контрольный и испытуемые растворы в порядке увеличения абсорбции до получения стабильных показаний для каждого раствора. Перед всасыванием измеряемого раствора ра-

Таблица 4

| Массовая доля марганца, % | Масса навески, г | Аналитическая линия, нм |
|---|---|---|
| От 0,1 до 0,2 | 0,2 | 279,5 |
| Св. 0,2 » 0,5 | 0,1 | 279,5 |
| » 0,5 » 1,5 | 0,2 | 403,0 |
| » 1,5 » 3,0 | 0,1 | 403,0 |

спыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки.

5.4.2. *Построение градуировочных графиков*

5.4.2.1. Построение градуировочного графика для массовой доли марганца от 0,1 до 0,5 %.

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 1; 2; 3; 4; 5 и 6 см³ стандартного раствора Б солянокислого марганца, что соответствует $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$ и $6 \cdot 10^{-4}$ г марганца. *Прибавляют по* 4 см³ *соляной кислоты*, доливают до метки водой и перемешивают.

Для приготовления контрольного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с контрольного раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду. Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности контрольного раствора. По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

5.4.2.2. Построение градуировочного графика для массовой доли марганца от 0,5 до 3,0 %.

В мерные колбы вместимостью по 100 см³ помещают 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 и 3,5 см³ стандартного раствора А, что соответствует $1 \cdot 10^{-3}$; $1{,}5 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $2{,}5 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ г марганца, прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают. Для приготовления контрольного раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

Далее поступают, как указано в п. 5.4.2.1.

5.5. Обработка результатов

5.5.1. Вычисляют среднее значение оптической плотности контрольного раствора и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов.

По градуировочному графику находят массу марганца в испытуемом растворе в граммах.

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

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

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

$m$ — масса навески стали, г.

5.5.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР**

**ИСПОЛНИТЕЛИ**

**Д. К. Нестеров**, канд. техн. наук; **С. И. Рудюк**, канд. техн. наук; **Н. Н. Гриценко**, канд. хим. наук, (руководитель темы); **В. Ф. Коваленко**, канд. техн. наук; **С. В. Спирина** канд. хим. наук (руководитель темы); **О. М. Киржнер**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.02.87 № 301**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 22536.5—77**

4. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

| Обозначение НТД, на которые дана ссылка | Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения |
|---|---|
| ГОСТ 22536.0—87 | 1.1 |
| ГОСТ 4461—77 | 2.2, 3.2, 4.2, 5.2 |
| ГОСТ 4204—77 | 2.2, 3.2 |
| ГОСТ 6552—80 | 2.2, 4.2 |
| ГОСТ 20478—75 | 2.2 |
| ГОСТ 1277—75 | 2.2 |
| ГОСТ 4233—77 | 2.2 |
| ГОСТ 1973—77 | 2.2 |
| ГОСТ 4201—79 | 2.2 |
| ГОСТ 83—79 | 2.2 |
| ГОСТ 4328—77 | 2.2 |
| ГОСТ 4197—74 | 2.2, 4.2 |
| ГОСТ 3118—77 | 3.2 |
| ГОСТ 3760—79 | 3.2 |
| ГОСТ 342—77 | 3.2 |
| ГОСТ 6691—77 | 3.2 |
| ГОСТ 20490—75 | 3.2, 4.2 |
| ГОСТ 10929—76 | 4.2 |
| ГОСТ 5457—75 | 5.2 |
| ГОСТ 3118—77 | 5.2 |
| ГОСТ 6008—82 | 5.2 |

**Изменение № 1 ГОСТ 22536.5—87 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения марганца**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 09.10.89 № 3041**
**Дата введения 01.01.90**

На обложке и первой странице под обозначением стандарта указать обозначения: **(СТ СЭВ 486—88, ИСО 629—82).**

Вводная часть. Заменить слова: «фотометрический (при массовой доле марганца 0,05—2,0 %)» на «фотометрический (при массовой доле марганца 0,005—3,0 %)»;

дополнить абзацем: «Стандарт соответствует СТ СЭВ 486—88 в части фотометрического метода и полностью ИСО 629—82».

Пункт 4.1 изложить в новой редакции:

«4.1 Сущность метода

Метод основан на окислении марганца (II) до марганца (VII) йоднокислым калием или натрием и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 530—545 мм».

Пункт 4.2 дополнить абзацами (после девятого): «Кислота хлорная плотностью 1,54 г/см³ или 1,67 г/см³ и раствор (1:500).

Натрий йоднокислый по нормативно-технической документации, раствор: 50 г *йоднокислого калия или натрия* растворяют в 200 см³ азотной кислоты и 500 см³ воды, разбавляют водой до объема 100 см³ и перемешивают.

Стандартные растворы марганца дополнить раствором В: «Раствор В: 25 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор В готовят перед применением.

1 см³ раствора В содержит 0,000025 г марганца».

Пункт 4.3.1 дополнить абзацем (перед первым): «Определение марганца при массовой доле 0,05—2,0 % с йоднокислым калием».

Раздел 4.3 дополнить пунктами — 4.3.3—4.3.5: «4.3.3. Определение массовой доли марганца 0,005—3,0 % в присутствии хлорной кислоты.

Навеску пробы массой, установленной в зависимости от содержания марганца, согласно табл. 3а помещают в стакан вместимостью 250 см³.

Таблица 3а

| Массовая доля марганца, % | Масса навески пробы, г |
|---|---|
| От 0,005 до 0,05 включ. | 2 |
| Св. 0,05 » 2,0 » | 1 |
| » 2,0 » 4,0 » | 0,5 |

Пробу растворяют в 50 см³ смеси кислот при умеренном нагревании и после растворения добавляют по каплям 2 см³ азотной кислоты и выпаривают до небольшого объема, не допуская выделения сернокислых солей. Затем добавляют 20 см³ хлорной кислоты и осторожно выпаривают до появления паров хлорной кислоты, после чего выдерживают в этом состоянии в течение 10 мин.

Содержимое стакана охлаждают, разбавляют водой до объема 50—60 см³ и кипятят. При необходимости раствор фильтруют, а фильтр с осадком промывают горячим раствором хлорной кислоты (1:500) и отбрасывают. Раствор или фильтрат охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают (основной раствор).

В зависимости от массовой доли марганца в коническую колбу вместимостью 250 см³ отбирают аликвотную часть основного раствора и добавляют смесь кислот и воды в количестве, указанном в табл. 3б.

*(Продолжение см. с. 90)*

Таблица 3б

| Массовая доля марганца, % | Аликвотная часть основного раствора, см³ | Объем смеси кислот, см³ | Объем воды, см³ |
|---|---|---|---|
| От 0,005 до 0,5 включ. | 40,0 | 6 | 10 |
| Св. 0,5 до 1,0 » | 20,0 | 15 | 20 |
| » 1,0 » 4,0 » | 10,0 | 20 | 25 |

Содержимое колбы кипятят, доливают 10 см³ раствора йоднокислого калия или натрия и продолжают кипятить раствор в течение 2 мин после чего раствор оставляют на 10 мин при температуре 90 °С. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, предварительно промытую водой, не содержащей восстановителей, доливают этой же водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре при длине волны 535—545 нм. Раствором сравнения служит вода. Раствор в колбе обесцвечивают, добавляя несколько капель раствора азотистокислого натрия, затем, промыв кювету этим раствором, определяют его оптическую плотность в этой же кювете. Значение оптической плотности обесцвеченного раствора вычитают из значения оптической плотности раствора пробы.

Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт. Значение оптической плотности контрольного опыта вычитают из оптической плотности раствора пробы.

Массу марганца определяют по градуировочному графику.

4.3.4. Для построения градуировочного графика при массовой доле марганца от 0,005 до 0,05 % в семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 2,00 г железа, добавляют по 50 см³ смеси кислот и осторожно нагревают до растворения железа. Затем растворы окисляют, прибавляя по каплям 2 см³ азотной кислоты, добавляют по 20 см³ хлорной кислоты, выпаривают раствор до появления паров хлорной кислоты, после чего выдерживают в этом состоянии в течение 10 мин.

Затем растворы охлаждают, разбавляют водой до объема 50—60 см³ и кипятят.

В случае необходимости растворы фильтруют, фильтр с осадком промывают горячим раствором хлорной кислоты (1:500). Растворы или фильтрат охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

В семь стаканов вместимостью 250 см³ помещают по 40 см³ полученного раствора железа, отобранного из семи мерных колб, и добавляют 0; 1,0; 2,0 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует: 0; 0,025; 0,050; 0,125; 0,250; 0,375 и 0,500 мг марганца, растворы разбавляют водой до 60 см³, затем добавляют по 5 см³ смеси кислот, растворы кипятят, добавляют до 10 см³ раствора йоднокислого калия или натрия и кипятят в течение 2 мин. Растворы оставляют стоять при температуре 90 °С в течение 10 мин, затем охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, предварительно промытые водой, не содержащей восстановителей, доливают этой же водой до метки и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность окрашенных растворов на спектрофотометре при длине волны 535—545 нм.

Раствором сравнения служит раствор, не содержащий стандартного раствора марганца. По полученным значениям оптических плотностей растворов и соответствующим им содержаниям марганца строят градуировочный график.

4.3.5. Для построения градуировочного графика при массовой доле марганца свыше 0,05 % в стакан вместимостью 250 см³ помещают 1,00 г железа и далее поступают, как при приготовлении растворов железа по п. 4.3.4.

*(Продолжение см. с. 91)*

Затем в шесть стаканов вместимостью 250 см³ отбирают по 10 см³ раствора железа и отмеряют: 0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 мг марганца, растворы разбавляют водой до объема 35 см³ и прибавляют по 20 см³ смеси кислот. Растворы кипятят, добавляют по 10 см³ раствора надсернокислого калия или натрия и далее поступают, как указано в п. 4.3.4.

Пункт 4.4.2 дополнить словами: «и табл. 3в»; дополнить таблицей — 3в

*(Продолжение см. с. 92)*



Таблица 3в

| Массовая доля марганца, % | Погрешность результатов 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. | 0,0024 | 0,0030 | 0,0025 | 0,0030 | 0,0016 |
| Св. 0,01 » 0,02 » | 0,003 | 0,004 | 0,003 | 0,004 | 0,002 |
| » 0,02 » 0,05 » | 0,004 | 0,005 | 0,004 | 0,005 | 0,003 |

(ИУС № 1 1990 г.)

**Изменение № 2 ГОСТ 22536.5—87 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения марганца**

**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 28.03.90 № 659**

**Дата введения 01.10.90**

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли марганца приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Массовая доля марганца, % | Погрешность результатов 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 от аттестованного значения δ |
| От 0,05 до 0,1 включ. | 0,008 | 0,010 | 0,008 | 0,010 | 0,005 |
| Св. 0,1 » 0,2 » | 0,012 | 0,015 | 0,012 | 0,015 | 0,008 |
| » 0,2 » 0,5 » | 0,019 | 0,024 | 0,020 | 0,024 | 0,012 |
| » 0,5 » 1,0 » | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 |
| » 1,0 » 2,0 » | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,02 |
| » 2,0 » 3,0 » | 0,06 | 0,07 | 0,06 | 0,08 | 0,04 |

*(Продолжение см. с. 58)*



Пункты 3.4.2, 4.4.2, 5 5.3 изложить в новой редакции: «Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли марганца приведены в табл. 2».

Пункт 4.3.1. Второй абзац дополнить словами: «и добавляют 6 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1».

Третий абзац. Заменить слова: «В колбу прибавляют 6 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 2 см³ ортофосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия» на «В полученный раствор прибавляют 2—2,5 см³ ортофосфорной кислоты и 0,3 г периодата калия».

Пункт 4.3.2. Последний абзац. Заменить слова: «соответствующим значениям концентраций марганца» на «и соответствующим им массам марганца».

(ИУС № 6 1990 г.)

gost.e-ecolog.ru