

**БРОНЗЫ БЕЗОЛОВЯННЫЕ**  
**Методы определения марганца**

Non-tin bronze.  
 Methods for the determination of manganese

**ГОСТ**  
**15027.4—77**

**[СТ СЭВ 1533—79]**

ОКСТУ 1709

Срок действия

с 01.01.79

до 01.01.94

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,5 до 6%), фотометрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,01 до 3,5%), потенциметрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 8 до 16%) и атомно-абсорбционный метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,01 до 6%) в бронзах безоловянных по ГОСТ 18175—78, ГОСТ 17328—78 и ГОСТ 493—79.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по разд. 1 ГОСТ 15027.1—77.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

**2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРСУЛЬФАТНЫЙ МЕТОД  
 ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА**

**2.1. Сущность метода**

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного надсерноокислым аммонием в кислой среде в присутствии катализатора азотнокислого серебра и титрования семивалентного марганца раствором серноватистокислого натрия до обесцвечивания раствора или солью Мора с потенциметрическим установлением конечной точки титрования или визуальным с фенолантраниловой кислотой в качестве индикатора.

## 2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Потенциометр типа ЛПМ-60М.

Электрод платиновый типа ЭТПЛ-01М.

Электрод азотносеребряный (готовят из хлорсеребряного электрода ЭВЛ-1М, не бывшего в употреблении, заполнением его насыщенным раствором азотнокислого калия).

Калий азотнокислый по ГОСТ 4217—77, насыщенный раствор.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 200 г/дм<sup>3</sup>.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий углекислый кристаллический по ГОСТ 84—76 и раствор 20 г/дм<sup>3</sup>.

Смесь кислот; готовят следующим образом: к 525 см<sup>3</sup> воды приливают осторожно небольшими порциями при перемешивании 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 250 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 125 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты.

Марганец марки Мр0, Мр00 по ГОСТ 6008—82.

Стандартный раствор марганца; готовят следующим образом: 0,1 г марганца растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 г марганца.

Натрий серноватистоокислый (тиосульфат натрия), 0,0025 моль/дм<sup>3</sup> раствор; готовят следующим образом: 1,30 г серноватистоокислого натрия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> свежeproкипяченной и охлажденной воды.

Для стабилизации титра к раствору прибавляют 0,05 г углекислого натрия. Титр раствора тиосульфата натрия устанавливают по стандартному раствору марганца.

Кислота фенилантраниловая, раствор 4 г/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом: 0,4 г фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 см<sup>3</sup> теплого раствора углекислого натрия. Раствор фильтруют и хранят не более 10 дней.

Соль Мора (двойная серноокислая соль двухвалентного железа и аммония) по ГОСТ 4208—72, 0,025 моль/дм<sup>3</sup> раствор; готовят следующим образом: 19,608 г соли Мора растворяют в 100 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:9, и той же кислотой разбавляют до 1 дм<sup>3</sup>.

*Установка титра раствора тиосульфата натрия*

5 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 20 см<sup>3</sup> смеси кислот и кипятят 5 мин для удаления окислов азота. Затем приливают 80 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра и 20 см<sup>3</sup> раствора надсернистого аммония. Раствор нагревают 15—20 мин при слабом кипении до полного разрушения избытка надсернистого аммония, о чем свидетельствует прекращение выделения мелких пузырьков кислорода. Окрашенный в фиолетовый цвет раствор быстро охлаждают и титруют марганцовую кислоту 0,0025 моль/дм<sup>3</sup> раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски.

Титр раствора тиосульфата натрия ( $T$ ), выраженный в граммах марганца на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,005}{V},$$

где 0,005 — масса марганца, взятая на титрование, г;

$V$  — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>.

*Установка титра раствора соли Мора для потенциметрического титрования*

К оттитрованному раствору пробы (см. п. 2.3.2) прибавляют 10 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия и снова титруют потенциметрически раствором соли Мора до скачка потенциала.

*Установка титра раствора соли Мора для визуального титрования с фенилантраниловой кислотой*

В коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, 10 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 100 см<sup>3</sup> воды и 10,0 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия.

Охлажденную смесь титруют раствором соли Мора до слабо-розового окрашивания, затем прибавляют 4—5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и дотитровывают до перехода малиновой окраски в светло-желтую.

Титр раствора соли Мора ( $T_1$ ), выраженный в граммах марганца на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{V \cdot 0,0005494}{V_1},$$

где 0,0005494 — масса марганца, соответствующая 1 см<sup>3</sup> 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия, г;

$V$  — объем 0,01 моль/дм<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия, взятый для титрования, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора соли Мора, затраченный на титрование, см<sup>3</sup>.

## 2.3. Проведение анализа

## 2.3.1. При титровании раствором тиосульфата натрия

2.3.1.1. Для сплавов с массовой долей кремния не более 0,2%.

Навеску бронзы в зависимости от содержания марганца (табл. 1) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> смеси кислот при нагревании.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г
От 0,5 до 1,0	0,5
Св. 1,0 > 3,0	0,2
> 3,0 > 6,0	0,1

Раствор кипятят 5 мин для удаления окислов азота, затем приливают 80 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 20 см<sup>3</sup> раствора надсернокислого аммония, нагревают раствор до кипения и выдерживают при 90—95°C в течение 15—20 мин до полного разрушения избытка надсернокислого аммония (до прекращения выделения мелких пузырьков кислорода) и далее анализ ведут как указано в п. 2.3.1.2.

2.3.1.2. Для сплавов с массовой долей кремния свыше 0,2%

Навеску бронзы, (см. табл. 1) помещают в платиновую чашку и растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2—3 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты. После полного растворения сплава приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, приливают 30 см<sup>3</sup> воды и нагревают до растворения солей и раствор переводят в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, ополаскивая чашку 20 см<sup>3</sup> воды. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, 15 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра и 20 см<sup>3</sup> раствора надсернокислого аммония. Смесь слабо кипятят в течение 15—20 мин для полного разрушения избытка надсернокислого аммония (до прекращения выделения мелких пузырьков кислорода).

Окрашенный в фиолетовый цвет раствор быстро охлаждают и титруют марганцовую кислоту 0,0025 моль/дм<sup>3</sup> раствором тиосульфата натрия до исчезновения розовой окраски.

2.3.2. При потенциометрическом титровании раствором соли Мора

Навеску бронзы в соответствии с табл. 1 помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> или платиновую чашку. Растворение навески и окисление марганца проводят так же, как указано в пп. 2.3.1.1 и 2.3.1.2. Горячий раствор, окрашенный в фиолетовый цвет, быстро титруют потенциометрически раствором соли Мора.

### 2.3.3. При визуальном титровании раствором соли Мора с фенилантраниловой кислотой

Растворение навески и окисление марганца проводят, как указано в пп. 2.3.1.1 и 2.3.1.2. Раствор после разложения избытка надсернистого аммония быстро охлаждают, разбавляют водой до 120—150 дм<sup>3</sup> и титруют 0,025 моль/дм<sup>3</sup> раствором соли Мора до слабо-розового окрашивания, затем прибавляют 4—5 капель раствора фенилантраниловой кислоты и продолжают титровать до перехода окраски из малиновой в светло-желтую.

## 2.4. Обработка результатов

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

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

где  $V$  — объем раствора тиосульфата натрия (или соли Мора), израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$T$  — титр раствора тиосульфата натрия (или соли Мора) по марганцу, г/см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений ( $d$  — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	$d$ , %	$D$ , %
От 0,01 до 0,03	0,003	0,007
Св. 0,03 до 0,10	0,006	0,01
» 0,10 » 0,25	0,01	0,02
» 0,25 » 0,50	0,02	0,05
» 0,50 » 1,2	0,04	0,1
» 1,2 » 2,5	0,06	0,1
» 2,5 » 6,0	0,1	0,2
» 8,0 » 12,0	0,2	0,5
» 12,0 » 16,0	0,3	0,7

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

### 2.4.4. Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам безоловянных бронз, аттестованным в установленном порядке, или сопоставлением результатов

анализа, полученных титриметрическим или атомно-абсорбционным методом в соответствии с ГОСТ 25086—87.

2.4.3, 2.4.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

### 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного в кислой среде периодатом калия и измерении фиолетовой окраски образовавшегося перманганат-иона.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

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

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор; готовят следующим образом: 60 г борной кислоты растворяют в 1 дм<sup>3</sup> горячей воды и после растворения охлаждают до комнатной температуры.

Смесь кислот; готовят следующим образом: 100 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты добавляют к 900 см<sup>3</sup> насыщенного раствора борной кислоты и хорошо перемешивают (раствор хранят в полиэтиленовой посуде).

Вода дистиллированная, не содержащая восстанавливающих веществ; готовят следующим образом: к 1 дм<sup>3</sup> воды добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, раствор нагревают до 80°С, добавляют несколько кристаллов йоднокислого калия и кипятят 5—10 мин, после чего охлаждают.

Йоднокислый калий (периодат калия).

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>.

Медь марки М1, М0 или М00 по ГОСТ 859—78.

Марганец марки Мр00 по ГОСТ 6008—82.

Стандартный раствор марганца; готовят следующим образом: 0,1 г марганца растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и хорошо перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,0001 г марганца.

#### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Для бронз с массовой долей олова свыше 0,05% и массовой долей кремния свыше 0,01%

Навеску бронзы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 15 см<sup>3</sup> смеси кислот, 15 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> кон-

центрированной азотной кислоты и 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты. Вначале растворяют без нагревания, а затем нагревают до температуры 80—90°С, до полного растворения и удаления окислов азота. При массовой доле марганца от 0,01 до 0,2% для анализа используют весь раствор, а при массовой доле марганца свыше 0,2% раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают до метки водой. Аликвотную часть раствора (см. табл. 2а) помещают в стакан вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют указанные объемы азотной и ортофосфорной кислот (см. табл. 2а) и удаляют окислы азота кипячением. Раствор доливают водой до объема 50 см<sup>3</sup>, добавляют 0,3 г ионокислого калия, нагревают до кипения и кипятят 5 мин. Затем раствор продолжают нагревать 15—20 мин на водяной бане при 80—90°С, после чего охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром при длине волны 540 нм или на спектрофотометре при длине волны 528 нм в кювете длиной 1 см.

Таблица 2а

Массовая доля марганца, %	Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup>	Объем добавляемой кислоты, см <sup>3</sup>	
		азотной	ортофосфорной
От 0,01 до 0,2	Весь	—	—
Св. 0,2 » 2,0	10	13	4,5
» 2,0 » 3,0	5	15	5

В качестве раствора сравнения используют часть раствора той же пробы, в которой семивалентный марганец восстанавливают до двухвалентного добавлением по каплям раствора азотистокислого натрия до обесцвечивания.

*3.3.2. Для бронз с массовой долей олова менее 0,05% и кремния менее 0,01%*

Навеску бронзы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 30 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты. Далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

**3.3.3. Построение градуировочных графиков**

**3.3.3.1. Построение градуировочного графика для бронз с массовой долей олова свыше 0,05% и кремния свыше 0,01%.**

В девять стаканов вместимостью по 250 см<sup>3</sup> помещают по 0,5 г меди, добавляют по 15 см<sup>3</sup> смеси кислот, по 15 см<sup>3</sup> воды, по 15 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, по 5 см<sup>3</sup> ортофосфор-

ной кислоты и растворяют без нагревания, а затем при нагревании и удаляют окислы азота кипячением. В восемь стаканов вводят 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 и 12,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца, добавляют по 0,3 г йоднокислого калия и далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.1. По полученным данным оптической плотности строят градуировочный график.

3.3.3.2. Построение градуировочного графика для бронз с массовой долей олова менее 0,05% и кремния менее 0,01%.

В девять стаканов вместимостью по 250 см<sup>3</sup> помещают по 0,5 г меди, добавляют по 30 см<sup>3</sup> воды, по 15 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, по 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.3.3.1.

3.3—3.3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

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. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений ( $d$  — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам безоловянных бронз, аттестованным в установленном порядке, сопоставлением результатов анализа, полученных титриметрическим и атомно-абсорбционным методами или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87.

3.4.3, 3.4.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

#### 4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

4.1. Сущность метода

Метод основан на потенциометрическом титровании марганца (II) в кислой среде в присутствии фторид-ионов раствором марганцово-кислого калия.



## 4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Потенциометр с платиновым и каломельным электродами.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Смесь кислот; готовят следующим образом: объем азотной кислоты смешивают с тремя объемами соляной кислоты.

Аммоний серноокислый по ГОСТ 10873—73, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>.

Натрий фтористый.

Марганец по ГОСТ 6008—82 с массовой долей марганца не менее 99,9%.

Стандартный раствор марганца; готовят следующим образом: 1 г марганца растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и кипятят до удаления окислов азота.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 0,001 г марганца.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, раствор 0,02 моль/дм<sup>3</sup>, готовят из фиксанала или 3,27 г марганцовокислого калия растворяют в 1000 см<sup>3</sup> воды; раствор оставляют стоять от 10 до 15 дней, затем фильтруют через асбестовый фильтр в бутылку из темного стекла.

*Установка титра раствора марганцовокислого калия.*

50 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор упаривают до выделения густого белого дыма серной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь упаривают до выделения густого белого дыма серной кислоты. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:9, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора серноокислого аммония и доливают водой до объема около 100 см<sup>3</sup>. К охлажденному раствору добавляют 5—7 г фтористого натрия и потенциметрически титруют раствором марганцовокислого калия до скачка потенциала. Титр раствора марганцовокислого калия ( $T$ ), выраженный в граммах марганца на 1 см<sup>3</sup>, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V},$$

где  $m$  — масса марганца, взятая на титрование, г;

$V$  — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

## 4.3. Проведение анализа

## 4.3.1. Для бронз с массовой долей кремния до 0,1%

Навеску бронзы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 10—20 см<sup>3</sup> смеси кислот при нагревании.

После растворения добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до появления белого дыма серной кислоты.

Раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Осадок растворяют в 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:9, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора сернокислого аммония и доливают водой до объема около 100 см<sup>3</sup>. К охлажденному раствору добавляют 5—7 г фтористого натрия и потенциометрически титруют раствором марганцовокислого калия до скачка потенциала.

4.3.2. Для бронз с массовой долей кремния свыше 0,1%

Навеску бронзы массой 0,5 г помещают в платиновую чашку и растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2—3 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты при нагревании. После растворения добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Раствор охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:9, добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора сернокислого аммония и раствор переносят в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доливают водой до объема около 100 см<sup>3</sup> и далее анализ проводят, как указано в п. 4.3.1.

#### 4.4. Обработка результатов

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

$$X_2 = \frac{V \cdot T}{m} \cdot 100,$$

где  $V$  — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$T$  — титр раствора марганцовокислого калия по марганцу, г/см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений ( $d$  — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 2.

**(Измененная редакция, Изм. № 2).**

4.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

#### 4.4.4. Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам безоловянных бронз, аттестован-

ным в установленном порядке, или сопоставлением результатов анализа, полученных фотометрическим и атомно-абсорбционным методами или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87. 4.4.3, 4.4.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

## 5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

### 5.1. Сущность метода

Метод основан на измерении абсорбции света атомами марганца, образующимися при введении анализируемого раствора в пламя ацетилен—воздух.

### 5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения для марганца.

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1 и растворы 2 моль/дм<sup>3</sup> и 1 моль/дм<sup>3</sup>.

Смесь кислот; готовят следующим образом: один объем концентрированной азотной кислоты смешивают с тремя объемами концентрированной соляной кислоты.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Марганец по ГОСТ 6008—82 с массовой долей марганца не менее 99,9%.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,5 г марганца растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,0005 г марганца.

Раствор Б; готовят следующим образом: 20 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, добавляют 10 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,0001 г марганца.

### 5.3. Проведение анализа

5.3.1. Для бронз с массовой долей олова менее 0,05% и кремния менее 0,01%.

Навеску бронзы массой, указанной в табл. 4, помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают водой до метки. При массовой доле марганца свыше 0,15% переносят 10 см<sup>3</sup> этого раствора в соответствующую мерную колбу (см. табл. 4), добавляют указанный в табл. 4 объем 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и доливают водой до метки.

Измеряют атомную абсорбцию марганца в пламени ацетилен-воздух при длине волны 279,5 или 280,1 нм параллельно с градуировочными растворами.

### 5.3.2. Для бронз с массовой долей олова свыше 0,05%

Навеску бронзы массой, указанной в табл. 4, помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup> и растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> смеси кислот. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, ополаскивают стенки стакана раствором 1 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты и доливают до метки той же кислотой. При массовой доле марганца свыше 0,15% переносят 10 см<sup>3</sup> этого раствора в соответствующую мерную колбу (см. табл. 4) и доливают до метки 1 моль/дм<sup>3</sup> раствором соляной кислоты.

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г	Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup>	Объем 2 моль/дм <sup>3</sup> раствора соляной кислоты, см <sup>3</sup>	Объем раствора после разбавления, см <sup>3</sup>
От 0,01 до 0,15	1	Весь	—	100
Св. 0,15 » 1,5	1	10	10	100
» 1,5 » 6,0	0,5	10	25	250

Измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 5.3.1.

### 5.3.3. Для бронз с массовой долей кремния свыше 0,01%

Навеску бронзы массой, указанной в табл. 4, помещают в платиновую чашку и растворяют при нагревании в 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты.

После растворения добавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и раствор выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, ополаскивают стенки чашки водой и вновь выпаривают до появления белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают и растворяют в воде при нагревании. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают водой до метки. При массовой доле марганца свыше 0,15% переносят 10 см<sup>3</sup> раствора в соответствующую мерную колбу (см. табл. 4), добавляют указанный в табл. 4 объем 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и доливают водой до метки.

Измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 5.3.1.

### 5.3.4. Построение градуировочного графика

В одиннадцать из двенадцати мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> помещают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б и 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 и 4,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора А марганца. Во все колбы добавляют по 10 см<sup>3</sup> 2 моль/дм<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и доливают водой до метки.

Измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 5.3.1. По полученным данным строят градуировочный график.

#### 5.4. Обработка результатов

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

$$X_3 = \frac{C \cdot V}{m} \cdot 100,$$

где  $C$  — концентрация марганца, найденная по градуировочному графику, г/см<sup>3</sup>;

$V$  — объем конечного раствора пробы, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, содержащаяся в конечном объеме раствора пробы, г.

5.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений ( $d$  — показатель сходимости) не должны превышать допускаемых значений, приведенных в табл. 2.

**(Измененная редакция, Изм. № 2).**

5.4.3. Абсолютные расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях ( $D$  — показатель воспроизводимости), не должны превышать значений, приведенных в табл. 2.

#### 5.4.4. Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам безоловянных бронз, аттестованным в установленном порядке, или сопоставлением результатов анализа, полученных атомно-абсорбционным и фотометрическим или титриметрическим методами в соответствии с ГОСТ 25086—87.

5.4.3, 5.4.4. (Введены дополнительно, Изм. № 2).

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

**1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР****ИСПОЛНИТЕЛИ**

Ю. Ф. Шевакин, д-р. техн. наук; Н. В. Егизарова; И. А. Воробьева

**2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.06.77 № 1614****3. ВЗАМЕН ГОСТ 15027.4—69****4. Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 1533—79****5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 8.315—78	3.4.4.1
ГОСТ 84—76	2.2
ГОСТ 493—79	Вводная часть
ГОСТ 859—78	3.2
ГОСТ 1277—75	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 4197—74	3.2
ГОСТ 4204—77	2.2, 3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 4208—72	2.2
ГОСТ 4217—77	2.2
ГОСТ 4461—77	2.2, 3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 6008—82	2.2, 3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 6552—80	2.2, 3.2
ГОСТ 9656—75	3.2
ГОСТ 10873—72	2.2
ГОСТ 10484—78	2.2, 3.2, 4.2, 5.2
ГОСТ 10873—73	4.2
ГОСТ 17328—71	Вводная часть
ГОСТ 18175—78	Вводная часть
ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 20490—75	2.2
ГОСТ 25086—87	1.1, 2.4.4, 3.4.4, 4.4.4, 5.4.4

**6. Срок действия продлен до 01.01.94 Постановлением Госстандарта СССР от 25.03.88 № 758****7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (май 1988 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1983 г., марте 1988 г. (ИУС 6—83, 6—88)**