

**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 надсерноокислым 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 см<sup>3</sup> воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 125 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и 275 см<sup>3</sup> азотной кислоты и перемешивают.

Аммоний надсерноокислый (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

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 см<sup>3</sup>, растворяют в 25 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия с массовой долей 15% при умеренном нагревании и непрерывном размешивании. Раствор разбавляют водой до 200 см<sup>3</sup>, охлаждают, приливают разбавленную серную кислоту до кислой реакции по лакмусу и добавляют избыток ее 2—3 см<sup>3</sup>. 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 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки, тщательно перемешивают.

Раствор арсенит-нитрита натрия можно также приготовить из мышьяковистокислого натрия: 0,4 г мышьяковистого натрия растворяют в 200 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 0,75 г азотистокислого натрия, перемешивают до полного растворения, разбавляют водой до 1 дм<sup>3</sup> и тщательно перемешивают.

Натрия тиосульфат кристаллический (серноватистокислый) по ГОСТ 244, титрованный раствор: 0,65 г тиосульфата натрия растворяют на холоду в 1 дм<sup>3</sup> свежeproкипяченной 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 см<sup>3</sup> 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, см<sup>3</sup>.

### 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 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и содержимое колбы умеренно нагревают до растворения всей навески. Раствор кипятят 5 мин для удаления окислов азота. К раствору прибавляют 100 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 20 см<sup>3</sup> свежеприготовленного раствора надсернистого 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 см<sup>3</sup>/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, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$T$  — массовая концентрация раствора арсенита-нитрита натрия или тиосульфата натрия, выраженная в г/см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды осторожно при непрерывном помешивании приливают 90 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают и приливают 275 см<sup>3</sup> азотной кислоты.

Смесь серной и фосфорной кислот: к 700 см<sup>3</sup> воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 150 см<sup>3</sup> серной кислоты, охлаждают, приливают 150 см<sup>3</sup> 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 дм<sup>3</sup> наливают 1 дм<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> и растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, добавляют 20 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты, нагревают, добавляют по каплям раствор перекиси водорода до обесцвечивания и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Раствор охлаждают, прибавляют 50 см<sup>3</sup> воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

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

Раствор Б: 200 см<sup>3</sup> стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают, готовят перед применением.

1 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают. Аликвотную часть раствора 10 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 25 см<sup>3</sup> воды, 15 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, 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, перенесенная через все стадии анализа.

Результаты анализа вычисляют по градуировочному графику.

#### 3.3.1. Построение градуировочного графика

В семь конических колб вместимостью 250 см<sup>3</sup> помещают по 0,1 г карбонильного железа и в шесть из них последовательно добавляют 1, 3, 5, 7, 9, 11 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б марганца, что соответствует  $2 \cdot 10^{-5}$ ;  $6 \cdot 10^{-5}$ ;  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,8 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,2 \cdot 10^{-4}$  г марганца. В седьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактиве. Затем приливают по 20 см<sup>3</sup> смеси кислот для растворения. Раствор кипятят до удаления окислов азота, прибавляют по 25 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, 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