

# ФЕРРОБОР

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Издание официальное

**МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ****ФЕРРОБОР****Методы определения марганца**

Ferroboron.  
Methods for the determination  
of manganese

**ГОСТ**  
**14021.6—78**

ОКСТУ 0809

Дата введения **01.01.80**

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический персульфатно-серебряный и периодатный методы определения марганца (при массовой доле марганца от 0,1 до 1,0 %) в ферроборе, предназначенном для легирования сталей и сплавов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 25207.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

**2. ПЕРСУЛЬФАТНО-СЕРЕБРЯНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА****2.1. Сущность метода**

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

Полученную марганцовую кислоту оттитровывают раствором мышьяковисто-азотистокислого натрия.

**2.2. Реактивы и растворы**

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:2 и 5:1000.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, раствор с массовой долей 36 или 57 %.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 20 %.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Калий йоднокислый, раствор с массовой долей 5 %; готовят следующим образом: 50 г йодноватокислого калия прибавляют к 1000 см<sup>3</sup> горячей серной кислоты, разбавленной 5:1000, и нагревают до растворения навески.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 0,25 % и раствор с массовой долей 15 %.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор с массовой долей 0,5 %.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой долей 3 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201.

Издание официальное

★

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1978  
© ИПК Издательство стандартов, 1999  
Переиздание с Изменениями

Натрий мышьяковистокислый, содержащий азотистокислый натрий, титрованный раствор; готовят следующим образом: 1,5 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 400—500 см<sup>3</sup>, растворяют в 25 см<sup>3</sup> горячего раствора гидроокиси натрия, разбавляют до 120 см<sup>3</sup> водой, охлаждают, нейтрализуют разбавленной 1:2 серной кислотой и добавляют избыток ее 1—2 см<sup>3</sup>. Избыток серной кислоты нейтрализуют двууглекислым натрием по универсальному индикатору.

К полученному раствору прибавляют 0,85 г азотистокислого натрия и перемешивают до растворения солей. Содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки, перемешивают и устанавливают массовую концентрацию раствора по стандартному раствору марганца или по стандартному образцу стали, близкому по массовой доле марганца к анализируемому ферробору.

Марганец металлический особой чистоты, стандартный раствор; готовят следующим образом: 0,1 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, осторожно прибавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты. После чего раствор переносят в колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

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

*Определение массовой концентрации раствора натрия мышьяковистокислого по стандартному раствору марганца.*

50 мл стандартного раствора марганца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, 1 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> и нагревают до кипения. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 10 см<sup>3</sup> раствора надсернического аммония и снова нагревают до кипения, после чего снимают с плиты, выдерживают до прекращения выделения пузырьков кислорода, охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия и немедленно титруют раствором мышьяковистокислого натрия. Массовую концентрацию раствора мышьяковистокислого натрия ( $C_1$ ), выраженную в г/см<sup>3</sup> марганца, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot 50}{V},$$

где  $C_1$  — массовая концентрация стандартного раствора марганца, 0,0001 г/см<sup>3</sup>;

$V$  — количество мышьяковистокислого натрия, израсходованное на титрование 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца, см<sup>3</sup>.

При установке массовой концентрации раствора мышьяковистокислого натрия по стандартному образцу ферробора или стали, близкому по массовой доле марганца к анализируемой пробе, проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 2.3, массовую концентрацию раствора ( $C_2$ ) в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{m \cdot m_1}{V \cdot 100},$$

где  $m$  — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

$m_1$  — масса навески стандартного образца, г;

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

### 2.3. Проведение анализа

Навеску ферробора массой 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,1 до 0,5 %) или 0,2 г (при массовой доле марганца св. 0,5 до 1,0 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и осторожно приливают до 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. После прекращения бурного выделения окислов азота содержимое колбы умеренно нагревают до растворения навески.

Раствор охлаждают, осторожно приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серной кислоты. Выпавшие соли растворяют при нагревании в 80—100 см<sup>3</sup> воды и приливают 1—2 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты.

Затем раствор нагревают до кипения, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 20 см<sup>3</sup> раствора надсернического аммония, нагревают до кипения, снимают с плиты и выдерживают до прекращения выделения пузырьков кислорода. После чего колбу с раствором охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия и немедленно титруют раствором мышьяковистокислого натрия.

Раствор мышьяковистокислого натрия приливают со скоростью 5—6 см<sup>3</sup>/мин до перехода окраски титруемого раствора в слабозеленую; последующие порции раствора мышьяковистокислого натрия прибавляют по каплям до полного исчезновения розовой окраски.

2.2, 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{CV100}{m},$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора мышьяковистокислого натрия, выраженная в г/см<sup>3</sup> марганца;

$V$  — объем раствора мышьяковистокислого натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

### 3. ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернофосфорной среде до семивалентного периодатом калия с последующим измерением оптической плотности на фотоэлектроколориметре при длине волны 500—550 нм или спектрофотометре при длине волны 525 нм.

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Реактивы и растворы по п. 2.2.

#### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферробора массой 0,5 г помещают в платиновую чашку № 6, смачивают водой, добавляют 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают в течение 3—5 мин, затем добавляют 10—15 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, после растворения основной массы навески, прибавляют 10 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и выпаривают до густых паров хлорной кислоты. При наличии в ферроборе карбидных соединений в дымящий раствор приливают по каплям раствор перекиси водорода и выпаривают до удаления хлорной кислоты. Стенки чашки обмывают водой и снова упаривают досуха. В охлажденную чашку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до паров серной кислоты. Выпавшие соли растворяют при нагревании в 50—60 см<sup>3</sup> воды. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Аликвотную часть 20—50 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:2, 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и нагревают до кипения, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого калия с массовой долей 5 %, нагревают до кипения и после появления окраски перманганат-иона выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром при длине волны 500—550 нм или спектрофотометре при длине волны 525 нм. В качестве раствора сравнения служит часть анализируемого раствора, в котором марганцовая кислота разрушена одной-двумя каплями раствора азотистокислого натрия. Массу марганца по градуировочному графику находят по разности оптических плотностей раствора пробы и раствора контрольного опыта.

#### 3.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 250 см<sup>3</sup> соответственно приливают 1, 3, 5, 7, 9 и 11 см<sup>3</sup> стандартного раствора сернокислого марганца. К раствору каждой колбы приливают 5 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:2, 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого калия и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график.

3.3.1, 3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

#### 3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m100}{m_1},$$

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

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

# С. 4 ГОСТ 14021.6—78

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности при определении массовой доли марганца приведены в таблице.

Массовая доля марганца	Погрешность результатов анализа	Допускаемое расхождение			
		%			
		результатов двух анали- зов	двух парал- лельных оп- ределений	трех парал- лельных оп- ределений	результатов анализа стан- дартного об- раза и ат- тестованного значения
От 0,10 до 0,2 включ.	0,015	0,019	0,016	0,020	0,010
Св. 0,2 » 0,5 »	0,024	0,030	0,025	0,031	0,016
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02

(Измененная редакция, Изм. № 1).

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР

## РАЗРАБОТЧИКИ

И.К. Майборода, В.В. Мирошниченко

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.08.78 № 2330

## 3. ВЗАМЕН ГОСТ 14021.6—68

## 4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1277—75	2.2	ГОСТ 4461—77	2.2
ГОСТ 3118—77	2.2	ГОСТ 6552—80	2.2
ГОСТ 4197—74	2.2	ГОСТ 10929—76	2.2
ГОСТ 4201—79	2.2	ГОСТ 20478—75	2.2
ГОСТ 4204—77	2.2	ГОСТ 25207—85	1.2
ГОСТ 4233—77	2.2	ГОСТ 28473—90	1.2
ГОСТ 4328—77	2.2		

## 5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

## 6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в мае 1989 г. (ИУС 8—89)

Редактор *В.П. Огурцов*  
Технический редактор *В.И. Прусакова*  
Корректор *О.В. Ковш*  
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Изд. лиц. №021007 от 10.08.95. Сдано в набор 08.04.99. Подписано в печать 21.04.99. Усл. печ. л. 0,93. Уч.-изд. л. 0,50.  
Тираж 132 экз. С2649 Зак. 1013.

---

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.  
Набрано в Издательстве на ПЭВМ  
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256.  
ПЛР № 040138