

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Й Й С Т А Н Д А Р Т

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

Издание официальное

БЗ 1—99

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
М о с к в а

КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

Метод определения закиси марганца

Tungsten concentrate.

Method of determination of manganese protoxide

ГОСТ

11884.2-78

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.80

Настоящий стандарт распространяется на вольфрамовые концентраты всех марок, предусмотренных ГОСТ 213, и устанавливает объемный метод определения содержания закиси марганца при массовой доле ее от 0,5 до 18 % и фотоколориметрический метод при массовой доле до 2 %.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

- 1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.
- 1.2. Требования безопасности — по ГОСТ 11884.15.
- 1.3. Контроль правильности результатов анализа — по ГОСТ 11884.15.
- 1.4. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.
- 1.5. При разногласиях в оценке содержания закиси марганца при массовой доле ее до 2 % определение проводят фотоколориметрическим методом.

Разд. 1. (Измененная редакция, Изм. № 3).

2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного надсернокислым аммонием в горячем сернокислом растворе в присутствии азотнокислого серебра. Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют солью Мора, используя в качестве комплексообразователя пирофосфат натрия.

- 2.1. Реактивы и растворы
 - 2.1.1. Для проведения анализа применяют:
 - кислоту соляную по ГОСТ 3118;
 - кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;
 - аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867 и раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);
 - аммиак водный по ГОСТ 3760;
 - калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;
 - кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и раствор с массовой долей 2 % (по объему);
 - натрий пирофосфорнокислый по ГОСТ 342;
 - серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 1 %;
 - аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 30 %, свежеприготовленный;
 - калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 и раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³;
 - Титр раствора устанавливают по щавелевокислому натрию;

С. 2 ГОСТ 11884.2-78

двойную сернокислую соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³. Титр раствора соли Мора устанавливают следующим образом: в колбу вместимостью 350 см³ бюреткой отмеривают 10 см³ раствора марганцовокислого калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³, прибавляют 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, раствор соли Мора до обесцвечивания содержимого колбы и 5 см³ в избыток. Затем раствор доливают водой до объема 175—180 см³, прибавляют 8 г пирофосфорнокислого натрия, приливают 5 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80—90 °С, приливают 10 см³ раствора нацернокислого аммония и оставляют на 2—3 мин; затем кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде. Образовавшуюся марганцововую кислоту титруют раствором соли Мора молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм³ до обесцвечивания. Раствором сравнения служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

Титр раствора соли Мора (T_1), выраженный в граммах закиси марганца, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{T \cdot 10}{V},$$

где T — титр раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах закиси марганца;
 V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Разложение вольфрамовых концентратов

2.2.1.1. Навеску концентрата массой 0,5—1,0 г (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 120—130 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане или на слое асбеста, периодически помешивая содержимое стакана.

Таблица 1

Марка концентрата	Масса навески, г	Объем аликовой части раствора, см ³
КВГ-В	0,5	50
КВГ-1	0,5	50
КВГ-2	0,5	50
КВГ-3	0,5	50
КВГ(К)-В	0,5	50
КВГ(К)-1	0,5	50
КШ-1	0,5	100
КМШ-1	1,0	100
КМШ-2	1,0	100
КМШ-3	1,0	100

(Измененная редакция, Изм. № 1, 3).

2.2.1.2. Стекло снимают, обмывают водой над стаканом и выпаривают раствор до объема 15—20 см³, приливают 15—20 см³ азотной кислоты и снова выпаривают раствор до получения влажного остатка. Выпаривание повторяют еще два раза, прибавляя каждый раз по 10 см³ азотной кислоты. К полученному остатку, содержащему не более 1,5—2,0 см³ азотной кислоты, прибавляют 50 см³ горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 г азотнокислого аммония, нагревают раствор до кипения и охлаждают до комнатной температуры.

2.2.1.3. Раствор фильтруют через фильтр с синей лентой, уплотненной фильтробумажной массой. Стакан и осадок промывают 6—8 раз раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и сохраняют (раствор В).

2.2.1.4. Осадок вольфрамовой кислоты вместе с бумажной массой смывают струей воды (не более 15 см³) обратно в стакан, в котором проводилось разложение, прибавляют 15 см³ аммиака и нагревают содержимое стакана на водяной бане до полного растворения вольфрамовой кислоты; фильтруют раствор через тот же фильтр, промывают нерастворимый остаток 5—6 раз водой, содержащей 2—3 % (по объему) аммиака. Фильтрат отбрасывают. Нерастворимый остаток вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озолят; прибавляют 5 г пирофернокислого калия и сплавляют при 450—500 °С. Плав выщелачивают 2 %-ной (по объему) серной кислотой при

длительном, но умеренном нагревании. Раствор фильтруют, собирая фильтрат в колбу, содержащую раствор В. Фильтр промывают 5-6 раз горячей водой.

2.2.1.5. Объединенный раствор в мерной колбе вместимостью 250 см³ доливают до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают аликовотную часть (см. табл. 1) в колбу вместимостью 250 см³, приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до появления густых белых паров.

2.2.2. Раствор охлаждают, приливают 4-5 см³ воды и повторяют выпаривание в течение 5-6 мин. Остаток охлаждают и прибавляют 175-180 см³ воды, 8 г пирофосфорнокислого натрия, 5 см³ раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80-90 °С, прибавляют 10 см³ раствора надсернокислого аммония, оставляют на 2-3 мин, кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде.

Раствор титруют до обесцвечивания раствором соли Мора из бюретки вместимостью 25 см³ в присутствии раствора сравнения, которым служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

2.3. О б р а б о т к а р е з у л т а т о в

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

$$X = \frac{T_i \cdot V_i \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где T_i — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах зажиси марганца;

V_i — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³;

250 — объем анализируемого раствора, см³;

V — объем аликовотной части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_{cs}) и воспроизведимости (d_{re}), приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля зажиси марганца, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	d_{cs}	d_{re}
От 0,50 до 1,00 включ.	0,05	0,09
Св. 1,00 » 2,00 »	0,10	0,20
» 2,00 » 5,00 »	0,15	0,25
» 5,0 » 12,5 »	0,2	0,3
» 12,5 » 20,0 »	0,3	0,5

(Измененная редакция, Изм. № 3).

3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении периодатом калия двухвалентного марганца до семивалентного, окрашенного в малиновый цвет, и фотометрировании окрашенного раствора.

3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М или КФК-2-УХЛ 4.2;

кислоту соляную по ГОСТ 3118;

кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);

амиак водный по ГОСТ 3760;

калий пиросернокислый по ГОСТ 7172;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и 2 %-ный (по объему) раствор;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552;

С. 4 ГОСТ 11884.2-78

калий йодноватокислый (периодат калия), приготовленный следующим образом: 65 г йодноватокислого калия растворяют при нагревании в 200 см³ раствора гидроокиси калия с массовой долей 30 %. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями при перемешивании 100 г надсернокислого калия. Смесь кипятят еще 5–10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов сернокислого калия, промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором. Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Выпавшие кристаллы йодноватокислого калия отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод, при добавлении к подкисленным азотной кислотой растворам хлористого бария и азотнокислого серебра, будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы йодноватокислого калия сушат в фарфоровой чашке при 100–105 °С;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;

барий хлористый по ГОСТ 4108;

калий йодноватокислый по ГОСТ 4202;

калия гидроокись по ГОСТ 24363;

калий надсернокислый по ГОСТ 4146;

серебро азотнокислое по ГОСТ 1277;

воду, не содержащую восстановителей, приготовленную следующим образом: к 100 см³ дистиллированной воды приливают 10 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 1–2 кристаллика йодноватокислого калия и кипятят в течение 5–10 мин;

стандартные растворы марганца;

раствор А, приготовленный следующим образом: 0,2876 г марганцовокислого калия растворяют в 20–30 см³ воды, приливают 5 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и прибавляют по каплям перекись водорода до обесцвечивания раствора. Раствор кипятят в течение 8–10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой до метки.

1 см³ раствора А содержит 1 мг марганца;

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

1 см³ раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Разложение вольфрамового концентрата производят, как указано в пп. 2.2.1.1–2.2.1.5.

3.2.2. После выпаривания до появления густых белых паров раствор охлаждают, приливают 3 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, 5 см³ фосфорной кислоты и 50–60 см³ воды. Нагревают до растворения солей и, если нужно, фильтруют. Добавляют 0,3 г периода калия, стеклянный шарик, доводят раствор до кипения и кипятят 10 мин. Добавляют еще 0,2 г периода калия и снова кипятят 4–5 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки.

3.2.3. Раствор помешают в две кюветы с необходимой толщиной колориметрируемого слоя. К раствору в одной из них, принимаемому за раствор сравнения, прибавляют кристаллик азотистокислого натрия для обесцвечивания раствора.

Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопопускания 530 нм.

3.3. Оработка результатов

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

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot V \cdot 1,27 \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

где m_1 — масса марганца, найденная по градуированному графику, мг;

V — объем анализируемого раствора, см³;

1,27 — коэффициент пересчета марганца на закись марганца;

V_1 — объем аликовой части раствора, см³;

m — масса навески концентрата, г;

1000 — коэффициент пересчета граммов на миллиграммы.

3.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя

результатами анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости (d_{ex}) и воспроизводимости (d_{re}), приведенных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля окиси марганца, %	Допускаемое расхождение, абс. %	
	d_{ex}	d_{re}
От 0,05 до 0,10 включ.	0,01	0,02
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,05
» 0,50 » 1,00 »	0,05	0,07
» 1,00 » 2,00 »	0,08	0,10

(Измененная редакция, Изм. № 3).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

Ф.М. Мумджи (руководитель темы); З.С. Септар; И.В. Мартынова, С.А. Балахнина

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.10.78 № 2769

3. ВЗАМЕН ГОСТ 11885-66

4. Стандарт полностью унифицирован с УСТ 1886-77

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 213-83	Вводная часть
ГОСТ 342-77	2.1
ГОСТ 1277-75	2.1, 3.1
ГОСТ 3118-77	2.1, 3.1
ГОСТ 3760-79	2.1, 3.1
ГОСТ 4108-72	3.1
ГОСТ 4146-74	3.1
ГОСТ 4197-74	3.1
ГОСТ 4202-75	3.1
ГОСТ 4204-77	2.1, 3.1
ГОСТ 4208-72	2.1
ГОСТ 4461-77	2.1, 3.1
ГОСТ 6552-80	3.1
ГОСТ 7172-76	2.1, 3.1
ГОСТ 10929-76	3.1
ГОСТ 11884.15-82	1.2, 1.3
ГОСТ 20478-75	2.1
ГОСТ 20490-75	2.1, 3.1
ГОСТ 22867-77	2.1, 3.1
ГОСТ 24363-80	3.1
ГОСТ 27329-87	1.1

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

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июль 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1980 г., декабре 1983 г., декабре 1989 г. (ИУС 1-81, 3-84, 4-90)

Редактор Р.С. Федорова
 Технический редактор Л.А. Кузнецова
 Корректор М.С. Кабашова
 Компьютерная верстка С.В. Рыбовой

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 27.07.99. Подписано в печать 24.08.99. Усл.печл. 0,93. Уч.-изд.л. 0,75.
 Тираж 118 экз. С 3549. Зак. 694.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Коломенский пер., 14.

Набрано в Издательстве на ПЭВМ

Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
 Пар № 080102