

ФЕРРОСИЛИЦИЙ
Методы определения марганца
 Ferrosilicon. Methods for the determination
 of manganese

ГОСТ
13230.5—81
(СТ СЭВ 2193—80)

Взамен
 ГОСТ 13230.5—67

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 июня 1981 г. № 3028 срок действия установлен

с 01.01 1983 г.
до 01.01 1988 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический арсенит-нитритный, фотометрический периодатный и атомно-абсорбционный методы определения марганца в ферросилиции (при массовой доле от 0,1 до 1,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 2193—80.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 13020.0—75.

1.2. Отбор проб проводят по ГОСТ 20016—74 со следующим дополнением: лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц, проходящих через сито с сеткой № 016 по ГОСТ 6613—73.

2. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АРСЕНИТ-НИТРИТНЫЙ МЕТОД

2.1. Сущность метода

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

Полученную марганцевую кислоту оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия.

2.2. Реактивы и растворы

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

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Гидроокись натрия по ГОСТ 4328—77, 15% -ный раствор.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478—75, 25% -ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,25% -ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 0,25% -ный раствор.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74 и 1% -ный раствор.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79.

Водорода перекись по ГОСТ 177—77, разбавленная 1 : 10.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Стандартный раствор марганца: 0,5 г металлического марганца растворяют при нагревании в 25 см³ азотной кислоты. Раствор охлаждают, осторожно приливают 30 см³ серной кислоты (1 : 1) и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают или 1,438 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1), по каплям до обесцвечивания раствора перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация стандартного раствора по марганцу равна 0,0005 г/см³.

Раствор арсенит-нитрита натрия: 1,5 г мышьяковистого ангидрида растворяют в 25 см³ раствора горячей гидроокиси натрия, разбавляют до 120 см³ водой, охлаждают, нейтрализуют серной кислотой (1 : 1) и добавляют 1—2 см³ в избыток.

Избыток серной кислоты нейтрализуют сухим углекислым натрием по универсальному индикатору до pH 7. К полученному раствору прибавляют 0,85 г азотистокислого натрия и перемешивают до растворения соли. Содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия, выраженную в г/см³ марганца, устанавливают или по стандартным образцам, близким по составу к анализируемой пробе и проведенным через все стадии анализа, или по стандартному раствору марганца.

Для этого в зависимости от содержания марганца в ферросилиции в конические колбы вместимостью по 250 см³ помещают 1—5 см³ стандартного раствора марганца, что соответствует 0,0005—0,0025 г марганца. Приливают 30 см³ серной кислоты (1:4), 5 см³ ортофосфорной кислоты и 100 см³ воды.

Раствор нагревают до кипения, затем приливают 10 см³ азотнокислого серебра, 20 см³ надсернокислого аммония и снова нагревают до кипения. Кипятят 30—40 с, после чего снимают с плиты и выдерживают в теплом месте до прекращения выделения пузырьков кислорода.

Раствор охлаждают в проточной воде, приливают 5 см³ хлористого натрия и тотчас титруют раствором арсенит-нитрита натрия.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия (C_1), установленную по стандартному образцу и выраженную в г/см³ марганца, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C \cdot m}{V \cdot 100},$$

где C — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

m — масса навески, г;

V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия (C_1), установленную по стандартному раствору и выраженную в г/см³ марганца, вычисляют по формуле

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V}{V_1},$$

где C_2 — массовая концентрация раствора сернокислого марганца, выраженная в г/см³ марганца;

V — объем стандартного раствора марганца, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

2.3. Проведение анализа

Навеску ферросилиция 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,10 до 0,50%) или 0,25 г (при массовой доле марганца выше 0,50%) помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 15 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения и 10 см³ азотной кислоты в избыток. Чашку с раствором помещают на плиту, выпаривают до 10 см³, после чего приливают 15 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения паров серного ангидрида.

После охлаждения в чашку приливают 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании, затем содержимое чашки переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, разбавляют раствор горячей водой до 150 см³, приливают 5 см³ ортофосфорной кислоты, 10 см³ раствора азотнокислого серебра и нагревают до кипения.

К горячему раствору осторожно приливают 20 см³ раствора надсернокислого аммония, нагревают и кипятят в течение 30—40 с, после чего раствор оставляют стоять в теплом месте 10—15 мин. Затем содержимое колбы охлаждают в проточной воде, приливают 5 см³ хлористого натрия, перемешивают и тотчас титруют раствором арсенит-нитрита натрия до полного исчезновения розовой окраски.

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{C_1 \cdot V \cdot 100}{m},$$

где C_1 — массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия по марганцу, г/см³;

V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³;

m — масса навески анализируемого образца, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица I

| Массовая доля марганца, % | Абсолютные допускаемые расхождения, % |
|---------------------------|---------------------------------------|
| От 0,10 до 0,25 | 0,025 |
| Св. 0,25 . 0,35 | 0,030 |
| • 0,35 . 0,5 | 0,035 |
| • 0,5 . 1,0 | 0,05 |

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД

3.1. Сущность метода

Метод основан на измерении интенсивности окраски раствора марганцовой кислоты, образующейся в результате окисления двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием (периодатом) в сернофосфорнокислой среде.

3.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1, 1:4, 1:200.

Кислота фтористоводородная (плавиковая кислота) по ГОСТ 10484—78.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Калий йодистый по ГОСТ 4232—74.

Калий йоднокислый 2%-ный раствор: 20 г йоднокислого калия добавляют к 1 дм³ горячей серной кислоты (1:200) и кипятят, накрыв колбу часовым стеклом, до полного растворения. Горячий раствор фильтруют. При хранении часть перидата выпадает в осадок, поэтому перед применением раствор нагревают до растворения осадка и пользуются горячим раствором.

Перекись водорода по ГОСТ 177—77, разбавленная 1:100.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартный раствор марганца: 0,2877 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1:1) и восстанавливают перманганат, добавляя из burette точно до обесцвечивания раствор перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают или

0,1000 г марганца металлического помещают в стакан вместимостью 200 см³, прибавляют 25 см³ воды и 10 см³ серной кислоты (1:1). Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения металла и продолжают нагревать еще в течение 2—3 мин. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовая концентрация стандартных растворов по марганцу равна 0,0001 г/см³.

Вода, свободная от органических примесей: в колбу вместимостью 1,5—2 дм³ наливают 1 дм³ дистиллированной воды, приливают по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге и нагревают содержимое колбы до кипения. Колбу с водой снимают с плиты, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5—7 мин и охлаждают. Вода, свободная от органических примесей, применяется для проведения анализа и приготовления реагентов.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферросилиция массой 0,1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, осторожно приливают 5 см³ фтористоводородной кислоты, а затем по каплям азотную кислоту до прекращения растворения и сверх этого приливают еще 5 см³ азотной кислоты.

Чашку с раствором помещают на плиту, полностью растворяют навеску при нагревании, приливают 15 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серного ангидрида.

После охлаждения в чашку приливают 30 см³ тепловой воды и растворяют соли при нагревании.

Раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 70 см³ воды, 5 см³ ортофосфорной кислоты и нагревают до полного растворения солей, затем приливают 40 см³ раствора йоднокислого калия. Раствор нагревают до кипения и выдерживают 25—30 мин при температуре, близкой к кипению. После этого раствору дают остывть при комнатной температуре, затем переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Через 1 ч измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при $\lambda_{\text{max}}=525$ нм или фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта на загрязнение реактивов, проведенного через весь ход анализа.

Содержание марганца находят по градуировочному графику или методом сравнения со стандартными образцами, близкими по составу к анализируемой пробе и проведенными через все стадии анализа.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В пять конических колб из шести вместимостью по 250 см³ помещают 1, 3, 5, 7 и 10 см³ стандартного раствора, что соответствует 0,0001; 0,0003; 0,0005; 0,0007 и 0,0010 г марганца. В шестую колбу стандартный раствор марганца не вносят. Во все шесть колб приливают по 100 см³ воды, по 15 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и по 5 см³ ортофосфорной кислоты. Растворы нагревают до кипения, приливают по 40 см³ раствора йоднокислого калия, снова нагревают до кипения и выдерживают при температуре, близкой к кипению 25—30 мин. Далее анализ проводят, как указано в п. 3.3.

В качестве раствора сравнения используют раствор шестой колбы.

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. Массовую долю марганца (X_2) в процентах, определенную методом сравнения, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{C(D-D_2)}{D_1-D_2},$$

где C — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

D — оптическая плотность раствора анализируемой пробы;

D_1 — оптическая плотность раствора стандартного образца;

D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов.

3.4.3. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

4.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы во фтористоводородной и азотной кислотах с последующим измерением атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм, в пламени ацетилен — воздух.

Для сохранения идентичных условий атомизации анализируемых растворов и растворов градуировочного графика в последние вводится железо, а также кислоты в соответствующих количествах.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

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

Квасцы железоаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор, с массовой концентрацией железа 10 мг/см³: 43,17 г железоаммонийных квасцов растворяют в 100 см³ воды, добавляют 50 см³ серной кислоты (1:9), переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Железо карбонильное, не содержащее марганца.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—75.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,5 г марганца металлического растворяют при нагревании в 20 см³ серной кислоты (1:1). Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают или

1,438 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 600—800 см³ и растворяют в 450—500 см³ воды. К раствору приливают 10 см³ серной кислоты (1 : 1) и точно до обесцвечивания, по каплям, раствор перекиси водорода. Затем раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

Массовая концентрация марганца в растворе А равна 0,0005 г/см³.

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

Массовая концентрация марганца в растворе Б равна 0,00005 г/см³.

Калий хлористый по ГОСТ 4234—77, раствор с массовой концентрацией калия 10 мг/см³: 19,069 г калия хлористого растворяют в 100 см³ воды, переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску ферросилиция массой 1 г помещают в платиновую чашку, осторожно приливают 10 см³ фтористоводородной кислоты, затем по каплям, до полного растворения пробы, приливают азотную кислоту и еще 5 см³ в избыток. Раствор выпаривают до 5 см³, приливают 20 см³ серной кислоты (1 : 9) и нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения обмывают стенки чашки небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. После охлаждения к раствору приливают 30 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 10 см³ хлористого калия, доливают до метки водой и перемешивают.

В зависимости от содержания марганца в пробе объем аликвотной части раствора и раствора хлористого калия берут, как указано в табл. 2.

Таблица 2

| Массовая доля марганца, % | Объем, см ³ | |
|---------------------------|------------------------|------------------|
| | аликвотной части | хлористого калия |
| От 0,1 до 0,2 | 25 | 7,5 |
| Св. 0,2 . 0,5 | 10 | 9,0 |
| . 0,5 . 1,0 | 5 | 9,5 |

Аликвотную часть и хлористый калий помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

вают. Полученный раствор вводят путем распыления в пламя горелки и измеряют атомную абсорбцию при длине волны 279,5 нм и строго постоянном давлении воздуха и ацетилена. Одновременно с проведением анализа, в тех же условиях проводят контрольный опыт на загрязнение реактивов марганцем, добавляя при этом вместо ферросилиция по 0,01 г железа на каждый процент железа в пробе.

Измерение абсорбции анализируемых растворов и раствора контрольного опыта на загрязнение реактивов проводят одновременно, в тех же условиях, что и измерение абсорбции растворов градуировочного графика.

4.3.2. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб вместимостью по 100 см³ помещают, в зависимости от содержания железа в анализируемой пробе и аликвотной части раствора, соответствующее количество раствора железа, как указано в табл. 3.

Таблица 3

| Массовая доля железа, % | Объем раствора железа, см ³ | | |
|-------------------------|--|-----|------|
| | Объем аликвотной части раствора, см ³ | | |
| | 5 | 10 | 25 |
| От 5 до 10 | 0,4 | 0,8 | 2,0 |
| Св. 10 . 20 | 0,8 | 1,6 | 4,0 |
| . 20 . 30 | 1,2 | 2,4 | 6,0 |
| . 30 . 40 | 1,8 | 3,6 | 9,0 |
| . 40 . 50 | 2,2 | 4,4 | 11,0 |
| . 50 . 60 | 2,8 | 5,6 | 14,0 |
| . 60 . 70 | 3,2 | 6,4 | 16,0 |
| . 70 . 80 | 3,8 | 7,6 | 19,0 |
| . 80 . 85 | 4,2 | 8,4 | 21,0 |

Во все колбы прибавляют по 10 см³ раствора хлористого калия. Затем в шесть из семи мерных колб приливают 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004 и 0,0005 г марганца. Раствор седьмой мерной колбы служит для проведения контрольного опыта на загрязнение реактивов. Растворы доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию, как указано в п. 4.3.1.

Градуировочный график строят по найденным значениям абсорбции растворов для соответствующих количеств марганца за вычетом значения абсорбции раствора контрольного опыта.

4.4. Обработка результатов

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

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

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

m_1 — масса навески, соответствующая аликовотной части раствора, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

**Изменение № 1 ГОСТ 13230.5—81 Ферросилиций. Методы определения марганца
Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета
СССР по стандартам от 19.02.87 № 279**

Дата введения 01.01.88

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0809.

Пункт 1.2. Заменить ссылку: ГОСТ 20016—74 на ГОСТ 24991—81.

Пункт 2.2. Заменить слова: «15 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 150 г/дм³», «25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³», «0,25 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2,5 г/дм³» (2 раза), «1 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³».

Пункты 2.2, 3.2, 4.2. Заменить ссылку: ГОСТ 6008—75 на ГОСТ 6008—82.

Пункты 2.3, 3.3.1, 4.3.1 после слов «платиновую чашку» дополнить словами: «или чашку из стеклоуглерода».

Пункт 2.4.2 изложить в новой редакции (кроме таблицы): «2.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

Пункт 3.2. Заменить слова: «2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³».

(Продолжение см. с. 48)

(Продолжение изменения к ГОСТ 13230.5—81)

Пункт 3.4.2. Формулу изложить в новой редакции:

$$X = \frac{C \cdot D}{D_1} ;$$

экспликация. Исключить слова: « D_2 — оптическая плотность раствора контрольного опыта на загрязнение реактива».

Пункт 3.4.3 изложить в новой редакции: «3.4.3. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

Пункт 4.2. Четвертый абзац. Исключить слова: «и 1:9»;

шестой абзац. Исключить слова: «не содержащее марганца».

Пункт 4.3.1. Заменить слова: «приливают 20 см³ серной кислоты (1:9)» на «приливают 8 см³ серной кислоты (1:1)».

Пункт 4.4.2 изложить в новой редакции: «4.4.2. Абсолютные расхождения результатов параллельных определений не должны превышать допускаемых значений, указанных в табл. 1».

(ИУС № 5 1987 г.)