

Изменение № 2 ГОСТ 23581.2—79 Руды железные, концентраты агломераты и окатыши. Методы определения содержания залиси марганца

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 27.09.89 № 2923

Дата введения 01 07.90

На обложке и первой странице под обозначением стандарта указать обозначение (СТ СЭВ 482—88).

Вводную часть после слова «устанавливает» изложить в новой редакции: «фотометрический, атомно-абсорбционный методы при массовой доле залиси марганца от 0,02 до 10 % и потенциометрический метод — при массовой доле залиси марганца от 1 до 10 %».

Пункт 11 дополнить абзацами: «Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела Δ при выполнении следующих условий:

расхождение между результатами двух (трех) параллельных определений не должно превышать значения d_2 (d_3),

воспроизведенная в стандартном образце массовая доля элемента не должна отличаться от аттестованной более, чем на допустимое (при доверительной вероятности 0,85) значение δ ;

расхождение между двумя результатами одной пробы, полученными в разных условиях (разными исполнителями, в разное время), не должно превышать значения d_k (при доверительной вероятности 0,95).

При невыполнении одного из указанных условий проводят повторное определение. Если при повторном определении требования точности результатов анализа не выполняются, результаты признают неверными, измерения прекращают до выяснения и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа»

Пункт 2.1. Двадцать шестой абзац Заменить значения: 100 см³ на 10 см³; 1 дм³ на 100 см³;

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 23581.2—79)

двадцать восьмой абзац. Заменить значения: 250 см³ на 25 см³, 1 дм³ на 100 см³;

дополнить абзацем: «ацетон по ГОСТ 2603—79».

Пункт 2.3.2 изложить в новой редакции: «2.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца	Δ	d_2	d_3	d_K	δ
От 0,02 до 0,05 включ.	0,007	0,008	0,009	0,009	0,005
Св. 0,05 > 0,1 >	0,012	0,013	0,015	0,015	0,008
> 0,1 > 0,2 >	0,016	0,017	0,020	0,020	0,010
> 0,2 > 0,5 >	0,024	0,025	0,030	0,030	0,015
> 0,5 > 1,0 >	0,05	0,05	0,06	0,06	0,03
> 1,0 > 2,0 >	0,06	0,07	0,08	0,08	0,04
> 2,0 > 5 >	0,09	0,09	0,11	0,11	0,06
> 5 > 10 >	0,20	0,20	0,25	0,25	0,13

Пункт 3.1.1 дополнить абзацем: «ацетон по ГОСТ 2603—79».

Пункт 3.3.2 изложить в новой редакции: «3.3.2. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл. 2»

Стандарт дополнить разделом — 4:

«4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

Метод основан на измерении атомного поглощения марганца при длине волн 279,5 нм. Для атомизации раствора используют пламя воздух-ацетилен или закись азота-ацетилен.

(Продолжение см. с. 59)

4.1. Аппаратура и реактивы

Для проведения анализа применяют:

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру не менее 1050 °C;

атомно-абсорбционный спектрофотометр с источником излучения для марганца;

тигли платиновые по ГОСТ 6563—75;

ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75;

закись азота газообразная;

марганец металлический по ГОСТ 6008—82 (не менее 99,9 %);

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 (степень чистоты не менее 99,5 %), перекристаллизованный, как указано в п. 3.1.1;

железо карбонильное, ос. ч;

натрий углекислый по ГОСТ 83—79;

натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199—76, обезвоженный следующим образом: кристаллический тетраборнокислый натрий постепенно нагревают до 400 °C и прокаливают при указанной температуре в течение 2 ч;

смесь для сплавления: тщательно перемешивают обезвоженный тетраборнокислый натрий с безводным углекислым натрием в соотношении 1:2 (по массе);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4 и 1:50,

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1 и 1:4;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

ацетон по ГОСТ 2603—79;

фоновый раствор: 12 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 1 дм³, растворяют в 100 см³ соляной кислоты при нагревании, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям, до прекращения всепенивания. Раствор охлаждают и приливают еще 400 см³ соляной кислоты. К полученному раствору прибавляют 48 г углекислого натрия и 24 г тетраборнокислого натрия (при разложении пробы сплавлением) или 32 г углекислого натрия и 16 г тетраборнокислого натрия (при кислотном разложении пробы), предварительно растворенных в воде. Раствор кипятят для удаления углекислого газа, охлаждают, разбавляют водой до 1 дм³ и перемешивают;

стандартные растворы марганца:

Раствор А, готовят одним из приведенных способов.

Способ 1. 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³ и обрабатывают смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °C в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,3873 г растворяют в 25 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Способ 2. 2,2280 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300 см³, приливают 10—12 см³ воды, 10 см³ соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см³ соляной кислоты, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:4, и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, стенки стакана обмывают водой и вновь выпаривают до появления паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см³ воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А соответствует 0,001 г закиси марганца.

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

1 см³ стандартного раствора Б соответствует 0,0001 г закиси марганца.

4.2. Проведение анализа

4.2.1. Кислотное разложение

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, смачивают водой, приливают 20 см³ соляной кислоты и растворяют при нагревании. Приливают 1 см³ азотной кислоты, 0,2 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревать еще в течение 15 мин, затем выпаривают досуха. Приливают 20 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей, затем приливают 30 см³ воды и нагревают до кипения. Фильтруют раствор через фильтр средней плотности, уплотненный фильтробумажной массой. Фильтр с остатком промывают 3—4 раза горячей соляной кислотой, разбавленной 1:50, затем несколько раз горячей водой до исчезновения желтой окраски хлорного железа. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озолят и прокаливают при 500—600 °C. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 500—600 °C в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают, прибавляют 1,2 г смеси для сплавления, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °C в течение 15—20 мин до получения прозрачного плава.

Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до полного растворения плава. Тигель извлекают из стакана и обмывают его водой.

4.2.2. Щелочное сплавление

В платиновый тигель помещают 1,8 г смеси для сплавления, затем навеску пробы массой 0,5 г, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °C в течение 30 мин до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—200 см³, приливают 50 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до полного растворения плава. Извлекают тигель из стакана и обмывают его водой.

4.2.3 При массовой доле закиси марганца до 2 %, раствор, полученный по п. 4.2.1 или 4.2.2, выпаривают примерно до 70 см³, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле закиси марганца более 2 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, доливают водой до метки и перемешивают. При необходимости раствор фильтруют через фильтр средней плотности в сухую колбу, отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвоту полученного раствора в соответствии с табл. 3 помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают фоновый раствор, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля закиси марганца, %	Аликвота раствора, см ³	Масса закиси марганца в аликвоте раствора, г	Объем фонового раствора, см ³
От 0,02 до 0,2	Весь раствор	От 0,0001 до 0,001	—
Св. 0,2 > 2,0	10	От 0,0001 до 0,001	22,5
> 2 > 5	10	От 0,0004 до 0,001	24,0
> 5 > 10	5	От 0,0005 до 0,001	24,5

Приготовленные растворы распыляют в воздушно-ацетиленовом пламени или в пламени закиси азота-ацетилен и измеряют абсорбцию при длине волны 279,5 нм.

Абсорбцию каждого раствора измеряют не менее двух раз и для расчета берут среднее арифметическое полученных значений.

(Продолжение см. с. 61)

(Продолжение изменения к ГОСТ 23581.2—79)

При смене растворов систему распыления промывают водой до получения нулевого показания прибора.

4.2.4. Для внесения поправки на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденной разности абсорбции анализируемого раствора и абсорбции раствора контрольного опыта находят содержание закиси марганца по градуировочному графику или методом сравнения.

4.2.5. Для построения градуировочного графика в шесть из семи мерных колб вместимостью 100 см³ помещают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см³ стандартного раствора марганца Б, что соответствует 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,001 г закиси марганца. Затем во все колбы приливают по 25 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают.

Атомную абсорбцию градуировочных растворов измеряют, как указано в п. 4.2.3.

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора марганца, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По полученным разностям абсорбций растворов для градуировочного графика и абсорбции раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям закиси марганца строят градуировочный график.

П р и м е ч а н и е. Поскольку диапазон линейности градуировочных графиков зависит от чувствительности применяемых приборов, предлагаемые массы закиси марганца в анализируемых растворах (п. 4.2.3) и в растворах для построения градуировочного графика (п. 4.2.5) необходимо считать рекомендуемыми.

4.2.6. Для приготовления раствора сравнения в три мерные колбы вместимостью 100 см³ приливают стандартный раствор марганца в количестве, соответствующем содержанию закиси марганца в растворе анализируемой пробы, используемом для измерения абсорбции. Затем приливают 25 см³ фонового раствора, доливают водой до метки и перемешивают. Атомную абсорбцию растворов сравнения измеряют, как указано в п. 4.2.3.

4.3. Обработка результатов

4.3.1. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах по градуировочному графику вычисляют по формуле

$$X_{MnO} = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса закиси марганца в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г;

(Продолжение см. с. 62)

(Продолжение изменения к ГОСТ 23581.2—79)

K — коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.

4.3.2. Массовую долю закиси марганца (X_{MnO}) в процентах методом сравнения вычисляют по формуле

$$X_{\text{MnO}} = \frac{m_1 \cdot A \cdot K \cdot 100}{m \cdot A_1} ,$$

где m_1 — масса закиси марганца в растворе сравнения, г;

A — разность абсорбции анализируемого раствора и абсорбции раствора контрольного опыта;

m — масса навески пробы в объеме раствора, используемого для измерения абсорбции, г;

A_1 — разность абсорбции раствора сравнения и абсорбции раствора контрольного опыта;

K — коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный, как указано в п. 2.3.1.

4.3.3. Нормы точности и нормативы контроля точности измерений массовой доли закиси марганца указаны в табл. 2».

(ИУС № 1 1990 г.)