

**СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ
И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ**

Методы определения марганца

Издание официальное

БЗ 7—97/230

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ОАО «Всероссийский институт легких сплавов» (ОАО ВИЛС), Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 297 «Материалы и полуфабрикаты из легких сплавов»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 12 ноября 1998 г. № 14—98)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 21 апреля 1999 г. № 132 межгосударственный стандарт ГОСТ 11739.12—98 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 2000 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 11739.12—82

© ИПК Издательство стандартов, 1999

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Общие требования	1
4 Фотометрический метод определения марганца	1
5 Атомно-абсорбционный метод определения марганца	4
Приложение А Библиография	7

СПЛАВЫ АЛЮМИНИЕВЫЕ ЛИТЕЙНЫЕ И ДЕФОРМИРУЕМЫЕ

Методы определения марганца

Aluminium casting and wrought alloys.
Methods for determination of manganese

Дата введения 2000—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения марганца при массовой доле от 0,005 до 2,0 %.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 195—77 Натрий сернистоокислый. Технические условия
- ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия
- ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
- ГОСТ 4038—79 Никель (II) хлорид 6-водный. Технические условия
- ГОСТ 4197—74 Натрий азотинокислый. Технические условия
- ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
- ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
- ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
- ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
- ГОСТ 6008—90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия
- ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия
- ГОСТ 9656—75 Кислота борная. Технические условия
- ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия
- ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
- ГОСТ 11069—74 Алюминий первичный. Марки
- ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия
- ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

3.1 Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

3.1.1 За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

4 Фотометрический метод определения марганца

4.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе гидроокиси натрия, окислении двухвалентного марганца до семивалентного в кислой среде (с молярной концентрацией кислот более 3,5 моль/дм³) йоднокислым калием и измерении оптической плотности раствора при длине волны 525 нм.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Шкаф сушильный с терморегулятором.

Вода, не содержащая восстановителей: к 1000 см³ воды приливают 10 см³ серной кислоты, перемешивают, доводят до кипения, добавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят в течение 10 мин и охлаждают до комнатной температуры.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 200 г/дм³. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³ и раствор 1:1.Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552 плотностью 1,70 г/см³.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор 20 г/дм³. Готовят перед применением.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борная по ГОСТ 9656, насыщенный раствор: 50 г борной кислоты помещают в коническую колбу вместимостью 2 дм³, приливают 950 см³ воды, растворяют при умеренном нагревании, перемешивают и охлаждают до комнатной температуры.

Кислота борофтористоводородная: к 200 см³ фтористоводородной кислоты при температуре (20±2) °С добавляют порциями 800 см³ раствора борной кислоты и перемешивают. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Калий йоднокислый по [1], раствор 50 г/дм³: 25 г йоднокислого калия помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 200 см³ воды, 100 см³ азотной кислоты, раствор охлаждают, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят перед применением.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью 500 см³, приливают 300 см³ горячей воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Марганец металлический по ГОСТ 6008 марки Мн998.

Если поверхность металлического марганца покрыта окисной пленкой, ее очищают. Для этого 2—3 г марганца помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 100 см³ воды и 40 см³ раствора серной кислоты. Содержимое стакана перемешивают и через несколько минут, когда поверхность металла станет блестящей, раствор сливают, стружку промывают водой, дважды промывают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100—105 °С в течение 2—3 мин и охлаждают в эксикаторе до комнатной температуры.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 1 г марганца помещают в высокий стакан вместимостью 400 см³, приливают 45—50 см³ воды, 20 см³ раствора серной кислоты, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. Раствор кипятят в течение 2—3 мин при слабом нагревании и охлаждают до комнатной температуры. Стекло ополаскивают водой над стаканом, в котором проводили растворение. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Допускается приготовление раствора другим способом: 2,8776 г марганцовокислого калия помещают в высокий стакан вместимостью 400 см³, растворяют в 200 см³ воды и 20 см³ раствора серной кислоты. К раствору добавляют несколько кристаллов сернистокислого натрия до обесцвечивания раствора, избыток восстановителя удаляют осторожным кипячением в течение 5—6 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,001 г марганца.

Раствор Б: 100 см³ стандартного раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г марганца.

4.3 Проведение анализа

4.3.1 Навеску пробой массой 1 г помещают в стакан из фторопласта или стеклоуглерода вместимостью 100 см³ и приливают небольшими порциями 40 см³ раствора гидроокиси натрия. После прекращения бурной реакции стакан нагревают до полного растворения пробы и при умеренном нагревании, избегая разбрызгивания, выпаривают раствор до получения густой сиропо-

образной консистенции. Затем раствор охлаждают, стенки стакана обмывают минимально возможным объемом горячей воды (не более 30 см³) и умеренно нагревают. Щелочной раствор охлаждают, осторожно переводят в стеклянный стакан вместимостью 250—300 см³, содержащий 30 см³ раствора серной кислоты и 10 см³ азотной кислоты. Стенки фторопластового стакана обмывают небольшими порциями горячей воды, присоединяя промывные воды к кислому раствору в стеклянном стакане. Для удаления выделившихся и прилипших к стенкам фторопластового стакана частиц гидроокиси марганца часть испытуемого кислого раствора переливают обратно в стакан, добавляют 2—3 капли раствора азотистокислого натрия и, вращая стакан, ополаскивают раствором стенки. Раствор выливают в стеклянный стакан, фторопластовый обмывают несколькими порциями горячей воды и присоединяют промывные воды к раствору в стеклянном стакане.

4.3.1.1 При массовой доле марганца менее 0,1 % объем раствора доводят водой до 65 см³ и перемешивают.

4.3.1.2 При массовой доле марганца более 0,1 % раствор переводят в мерную колбу в соответствии с таблицей 1, охлаждают до комнатной температуры, доливают водой до метки и перемешивают.

4.3.1.3 Аликвотную часть раствора в соответствии с таблицей 1 помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают серную и азотную кислоты в объемах, указанных в таблице 1, воду до объема 65 см³ и перемешивают.

Таблица 1

Массовая доля марганца, %	Вместимость мерной колбы, см ³	Объем аликвотной части раствора, см ³	Объем раствора серной кислоты, см ³	Объем азотной кислоты, см ³	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,005 до 0,1 включ.	—	Весь раствор	—	—	1
Св. 0,1 * 0,4 *	100	25	10	5	0,25
* 0,4 * 1,0 *	250	25	15	5	0,10
* 1,0 * 2,0 *	250	10	15	5	0,04

4.3.1.4 Одновременно с анализом пробы проводят контрольный опыт: в коническую колбу вместимостью 250 см³ приливают 8—10 см³ воды, 8 см³ раствора серной кислоты, 2 см³ азотной кислоты, воду до объема 65 см³ и перемешивают.

4.3.2 При массовой доле марганца менее 0,1 %, а кремния более 10,0 % навеску пробы массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 20 см³ раствора серной кислоты, 10 см³ азотной кислоты, 2 см³ раствора бородифтористоводородной кислоты и умеренно нагревают до растворения пробы.

Раствор кипятят 2—3 мин для удаления окислов азота, доливают горячей водой до объема 50 см³, добавляют немного адсорбента и нагревают 2—3 мин. Затем фильтруют через плотный фильтр («синяя лента»), фильтр с осадком 2—3 раза промывают горячей водой и собирают фильтрат в коническую колбу вместимостью 250 см³ (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют, не допуская воспламенения, и прокалывают при температуре 500—600 °С. После охлаждения приливают 5—10 капель серной кислоты, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты, по каплям азотную кислоту (приблизительно 1 см³) до получения прозрачного раствора.

Раствор выпаривают досуха, охлаждают, приливают к сухому остатку в тигле 10 см³ горячей воды, добавляют 3—5 капель серной кислоты и нагревают до растворения остатка. После охлаждения раствор присоединяют к основному раствору (при необходимости фильтруют). Основной раствор выпаривают до объема 65 см³.

Одновременно с анализом пробы по 4.3.1.3 проводят контрольный опыт со всеми реактивами, используемыми в ходе анализа.

4.3.3 К растворам пробы и контрольного опыта, приготовленным по 4.3.1.1—4.3.1.4, 4.3.2, приливают по 5 см³ ортофосфорной кислоты и нагревают почти до кипения (до температуры 90—95 °С), осторожно приливают по 10 см³ раствора йоднокислого калия и выдерживают при этой температуре до появления характерной малиново-фиолетовой окраски. Растворы нагревают еще в течение 5 мин (или 15—30 мин, если содержание марганца в них менее 0,2 мг), охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерные колбы вместимостью 100 см³ каждая, предварительно промытые водой, не содержащей восстановителей, и доливают этой же водой до метки.

4.3.4 Оптическую плотность растворов измеряют при длине волны 525 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения служит вода.

Сначала измеряют оптическую плотность окрашенных растворов, затем добавляют по 1—2 капли раствора азотистокислого натрия до обесцвечивания растворов и повторяют измерение. Оптическую плотность раствора пробы A_1 вычисляют по разности этих двух значений.

Аналогичным образом проводят измерение оптической плотности раствора контрольного опыта A_2 .

Оптическую плотность раствора пробы A вычисляют по формуле

$$A = A_1 - A_2. \quad (1)$$

Массу марганца определяют по градуировочному графику.

4.3.5 Построение градуировочного графика

4.3.5.1 При массовой доле марганца от 0,005 до 2,0 %

В семь конических колб вместимостью 250 см³ каждая отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002 г марганца, приливают по 15 см³ раствора серной кислоты, по 10 см³ азотной кислоты, воду до объема 65 см³, добавляют по 5 см³ ортофосфорной кислоты и продолжают по 4.3.3, 4.3.4.

4.3.5.2 При массовой доле марганца менее 0,1 % и кремния более 10,0 %

В семь конических колб вместимостью 250 см³ каждая отмеряют 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0; 15,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00005; 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,001; 0,0015 г марганца, приливают по 8 см³ раствора серной кислоты, по 2 см³ азотной кислоты и по 2 см³ борафтористоводородной кислоты, воду до объема 65 см³, добавляют по 5 см³ ортофосфорной кислоты и продолжают по 4.3.3, 4.3.4.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

4.4 Обработка результатов

4.4.1 Массовую долю марганца X , %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

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

m_1 — масса навески пробы или масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

4.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 2.

Таблица 2

В процентах

Массовая доля марганца	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,005 до 0,010 включ.	0,001	0,002
Св. 0,010 » 0,025 »	0,002	0,003
» 0,025 » 0,050 »	0,005	0,007
» 0,050 » 0,100 »	0,007	0,010
» 0,10 » 0,25 »	0,01	0,02
» 0,25 » 0,50 »	0,02	0,03
» 0,50 » 1,00 »	0,04	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,06	0,08

5 Атомно-абсорбционный метод определения марганца

5.1 Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в растворе соляной кислоты в присутствии пероксида водорода и измерении атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм в пламени ацетилен-воздух.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для марганца.

Печь муфельная.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³, растворы 1:1 и 1:99.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Никель (II) хлорид по ГОСТ 4038, раствор 2 г/дм³.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Алюминий по ГОСТ 11069 марки А999.

Раствор алюминия 20 г/дм³: 10 г алюминия помещают в коническую колбу вместимостью 500 см³, приливают 1 см³ раствора хлорида никеля (II), небольшими порциями 350 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют при умеренном нагревании.

В раствор добавляют 3—5 капель пероксида водорода и кипятят его в течение 3—5 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Марганец металлический по ГОСТ 6008 марки Мн998.

Если поверхность металла покрыта окисной пленкой, то ее очищают, как указано в 4.2.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А: 0,4 г марганца помещают в высокий стакан вместимостью 400 см³, приливают 50 см³ воды, 15 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют при умеренном нагревании. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ раствора содержит 0,0004 г марганца.

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

1 см³ раствора содержит 0,00004 г марганца.

5.3 Проведение анализа

5.3.1 Навеску пробы массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ воды и осторожно, небольшими порциями 30 см³ раствора соляной кислоты 1:1. Колбу нагревают до растворения навески, добавляют 3—5 капель пероксида водорода и кипятят раствор в течение 3—5 мин.

5.3.1.1 Прозрачный раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.1.2 Если остается осадок, указывающий на наличие кремния, раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 100 см³ через фильтр средней плотности («белая лента»), осадок промывают 2—3 раза горячим раствором соляной кислоты 1:99 порциями по 5—10 см³ и собирают фильтрат в ту же колбу (основной раствор).

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют, не допуская воспламенения, и прокалывают при температуре 500—600 °С в течение 3—5 мин. После охлаждения добавляют в тигель пять капель серной кислоты, 5—10 см³ фтористоводородной кислоты и по каплям азотную кислоту (приблизительно 1 см³) до получения прозрачного раствора.

Раствор выпаривают досуха, охлаждают, приливают к сухому остатку в тигле 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1 и растворяют его при умеренном нагревании. Раствор охлаждают, при необходимости фильтруют через маленький плотный фильтр («синяя лента»), присоединяя его к основному раствору в мерной колбе вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.2 В зависимости от массовой доли марганца аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу вместимостью в соответствии с таблицей 3, приливают раствор соляной кислоты 1:1 (см. таблицу 3), доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Объем аликвотной части раствора, см ³	Вместимость мерной колбы, см ³	Объем раствора соляной кислоты 1:1, см ³	Масса навески пробы в аликвотной части раствора, г
От 0,005 до 0,05 включ.	Весь раствор	100	—	1,0
Св. 0,05 * 0,2 *	25	100	5	0,25
* 0,2 * 2,0 *	10	250	25	0,10

5.3.3 Раствор контрольного опыта готовят по 5.3.1 и 5.3.2, используя вместо навески пробы навеску алюминия.

5.3.4 Построение градуировочного графика

5.3.4.1 При массовой доле марганца от 0,005 до 0,05 %

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³ каждая приливают по 50 см³ раствора алюминия, по 5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, в семь из них отмеряют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00004; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005; 0,0006 г марганца, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.4.2 При массовой доле марганца от 0,05 до 0,2 %

В шесть мерных колб вместимостью 100 см³ каждая приливают по 12,5 см³ раствора алюминия, по 5 см³ раствора соляной кислоты 1:1, в пять из них отмеряют 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0006 г марганца, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.4.3 При массовой доле марганца от 0,2 до 2,0 %

В восемь мерных колб вместимостью 100 см³ каждая приливают по 2,0 см³ раствора алюминия, по 10 см³ раствора соляной кислоты 1:1, в семь из них отмеряют 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,00004; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0006; 0,0008 г марганца, доливают водой до метки и перемешивают.

5.3.5 Раствор пробы, раствор контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в окислительное пламя ацетилен-воздух и измеряют атомную абсорбцию марганца при длине волны 279,5 нм.

5.3.6 По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массовым концентрациям марганца строят градуировочный график в координатах: «Значение атомной абсорбции — массовая концентрация марганца, г/см³».

Массовую концентрацию марганца в растворе пробы и растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

5.4 Обработка результатов

5.4.1 Массовую долю марганца X_1 , %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

где C_1 — массовая концентрация марганца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³;

C_2 — массовая концентрация марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески пробы или масса навески пробы в аликвотной части раствора, г.

5.4.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 4.

Таблица 4

В процентах

Массовая доля марганца	Абсолютное допускаемое расхождение	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,025 »	0,003	0,004
» 0,025 » 0,050 »	0,006	0,008
» 0,050 » 0,100 »	0,008	0,010
» 0,10 » 0,25 »	0,01	0,02
» 0,25 » 0,50 »	0,02	0,03
» 0,50 » 1,00 »	0,04	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,06	0,08

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

- [1] ТУ 6-09-02-364—83 Калий йоднокислый (Уральский завод химических реактивов — г. Верхняя Пышма Свердловской обл.)

