

**ФЛЮСЫ СВАРОЧНЫЕ ПЛАВЛЕННЫЕ**  
**Методы определения оксида марганца (II)**  
Melted welding fluxes.  
Methods of manganous oxide (II) determination

**ГОСТ**  
**22974.3—85**

Взамен  
ГОСТ 22974.2—78

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20 декабря 1985 г. № 4474 срок действия установлен

с 01.01.87

до 01.01.94

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает потенциометрический метод определения оксида марганца (II) (при массовой доле оксида марганца (II) от 2,0 до 50,0 %), атомно-абсорбционный метод определения оксида марганца (при массовой доле оксида (II) марганца от 0,10 до 50,0 %) и фотометрический метод определения марганца (при массовой доле оксида марганца (II) от 0,10 до 10,0 %).

## **1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 22974.0—85.

## **2. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II)**

### **2.1. Сущность метода**

Метод основан на окислении ионов двухвалентного марганца марганцовокислым калием до трехвалентного в нейтральной среде в присутствии пирофосфорнокислого натрия. В эквивалентной точке происходит скачок потенциала, указывающий на окончание реакции.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы  
Установка для потенциометрического титрования.

Милливольтметр на 17—20 мВ с внутренним сопротивлением 700 Ом.

Электромешалка с частотой вращения 30000—36000 с<sup>-1</sup> (500—600 об/мин) или магнитная мешалка.

Электроды: в качестве катода применяют платиновый электрод, в качестве анода — вольфрамовый электрод, диаметр электродов 0,8—1,0 мм, длина 100—120 мм.

Перед титрованием электроды очищают мелкой наждачной бумагой.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1.

Натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342—77, раствор с массовой концентрацией 0,07 г/см<sup>3</sup>.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 (фиксанал) с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300—72.

Марганец металлический по ГОСТ 6008—82 марки Мр00.

Нейтральный красный, индикатор: 0,1 г индикатора растворяют в 60 см<sup>3</sup> этилового спирта и разбавляют до 100 см<sup>3</sup> водой.

Стандартный раствор оксида марганца (II).

Раствор А: 0,7744 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, осторожно, по каплям приливают 1—2 см<sup>3</sup> азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор А с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,001 г/см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,0001 г/см<sup>3</sup>.

Стандартный раствор оксида марганца (II) можно приготовить из марганцовокислого калия.

Раствор А: 2,2279 г марганцовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного на воздухе, помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, приливают 100 см<sup>3</sup> воды, нагревают до полного растворения. Затем приливают соляную кислоту до полного обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 40 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

Раствор А с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,001 г/см<sup>3</sup>.

Раствор Б: 10 см<sup>3</sup> раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор Б с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,0001 г/см<sup>3</sup>.

Устанавливают массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия: отбирают 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора А в стакан вместимостью 400—500 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия, прибавляют три капли индикатора нейтрального красного и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления красно-бурой окраски. Объем раствора доводят водой до 250 см<sup>3</sup>, опускают электроды, включают мешалку и титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором марганцовокислого калия до резкого скачка потенциала.

По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия (С), выраженную в г/см<sup>3</sup> оксида марганца (II), вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V},$$

где  $m$  — масса навески оксида марганца (II), соответствующая аликвотной части раствора, г;

$V$  — объем 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

### 2.3. Проведение анализа

После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 25 см<sup>3</sup> раствора помещают в стакан вместимостью 400—500 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия, прибавляют три капли индикатора нейтрального красного и нейтрализуют аммиаком (1:1) до появления красно-бурой окраски. Объем раствора доводят водой до 250 см<sup>3</sup>, опускают электроды, включают мешалку и титруют 0,05 моль/дм<sup>3</sup> раствором марганцовокислого калия до появления резкого скачка потенциала.

### 2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(V - V_1) \cdot C \cdot 100}{m},$$

где  $V$  — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>;

$V_1$  — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование контрольного опыта, см<sup>3</sup>;

$C$  — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в г/см<sup>3</sup> оксида марганца (II);

$m$  — масса навески флюса, соответствующая аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля оксида марганца (II), %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,10 до 0,20 включ.	0,03
Св. 0,20 » 0,50 »	0,04
» 0,50 » 1,00 »	0,06
» 1,00 » 2,00 »	0,08
» 2,00 » 5,00 »	0,15
» 5,00 » 10,00 »	0,20
» 10,0 » 25,0 »	0,3
» 25,0 » 50,0 »	0,5

### 3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (III)

#### 3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в кислой среде до семивалентного надсерноокислым аммонием в присутствии азотнокислого серебра или йоднокислым калием в присутствии ортофосфорной кислоты. Оптическую плотность окрашенного раствора измеряют при длине волны 545 нм (зеленый светофильтр).

#### 3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

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

Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75, раствор с массовой концентрацией 0,15 г/см<sup>3</sup>.

Калий йоднокислый (периодат) или натрий йоднокислый.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор с массовой концентрацией 0,01 г/см<sup>3</sup>.

Вода, не содержащая восстановителей: к 1000 см<sup>3</sup> воды прибавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов периодата калия и кипятят 10 мин.

Стандартный раствор оксида марганца (II).

Раствор В: 10 см<sup>3</sup> раствора А, приготовленного по п. 2.2, переносят в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают до густых паров серной кислоты. Стакан охлаждают, обмывают стенки водой и выпаривание повторяют. После охлаждения раствор переносят в мерную колбу вме-

стимостью 500 см<sup>3</sup> и доводят водой до метки. Раствор с массовой концентрацией оксида марганца (II) 0,00002 г/см<sup>3</sup>.

### 3.3. Проведение анализа

3.3.1. После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 50 см<sup>3</sup> раствора (100 см<sup>3</sup> при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %) помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, прибавляют 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают до густых паров серной кислоты. Стакан охлаждают, обмывают стенки водой и выпаривание повторяют. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, доводят водой до метки и перемешивают.

#### 3.3.2. Окисление марганца надсернокислым аммонием

Отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора (20 см<sup>3</sup> при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %) в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> азотнокислого серебра и 20 см<sup>3</sup> надсернокислого аммония. Раствор нагревают до кипения, охлаждают, доводят водой до метки, перемешивают и выдерживают 20 мин до полного развития окраски.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

В качестве раствора сравнения служит контрольная проба, проведенная через весь ход анализа.

Массу оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

#### 3.3.3. Построение градуировочного графика

В десять мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> последовательно вносят: 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16 и 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020; 0,00024; 0,00028; 0,00032 и 0,00040 г оксида марганца (II).

В одиннадцатую колбу вносят 3—5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1), добавляют 10 см<sup>3</sup> воды и далее ведут анализ, как указано в п. 3.3.2, раствором сравнения служит раствор, в котором отсутствует стандартный раствор марганца.

#### 3.3.4. Окисление марганца йоднокислым калием (натрием)

Отбирают 10 см<sup>3</sup> раствора (20 см<sup>3</sup> при массовой доле оксида марганца (II) менее 0,5 %), переносят в коническую колбу вместимостью 150 см<sup>3</sup> (если бралась аликвотная часть 10 см<sup>3</sup>, то прибавляют 10 см<sup>3</sup> воды), приливают 3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, добавляют 0,25 г йоднокислого калия или натрия. Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин и оставляют на водяной бане при температуре приблизительно 90 °С в течение 40—50 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной поглощающего слоя 30 мм.

В качестве раствора сравнения служит контрольная проба, проведенная через весь ход анализа.

Массу оксида марганца (II) находят по градуировочному графику.

### 3.3.5. Построение градуировочного графика

В десять мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> последовательно вносят: 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16 и 20 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,00002; 0,00004; 0,00008; 0,00012; 0,00016; 0,00020; 0,00024; 0,00028; 0,00032 и 0,00040 г оксида марганца (II), в одиннадцатую колбу вносят 3—5 см<sup>3</sup> серной кислоты (1:1), добавляют 10 см<sup>3</sup> воды и далее ведут анализ, как указано в п. 3.3.4. Нулевым раствором служит раствор, в котором отсутствует стандартный раствор.

### 3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю оксида марганца ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где  $m_1$  — масса оксида марганца (II), найденная по градуировочному графику, г;

$m$  — масса навески флюса, соответствующая аликвотной части раствора, г,

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.

## 4. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА МАРГАНЦА (II)

### 4.1. Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате распыления раствора в пламени воздух—ацетилен. Для определения массовой доли оксида марганца (II) до 5,00 % используется резонансная линия 279,5 нм. Для определения массовой доли оксида марганца (II) свыше 5,00 % используется менее чувствительная линия 403,0 нм.

### 4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенным атомизатором.

Лампа с полым катодом для определения оксида марганца (II).

Ацетилен растворенный и газообразный технический по ГОСТ 5457—75.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77, разбавленная 1:1.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Марганец металлический марки Мр00 по ГОСТ 6008—82.

Стандартные растворы оксида марганца (II) готовят по п. 2.2.

#### 4.3. Подготовка к анализу

Прибор готовят: настраивают спектрофотометр на резонансную линию 279,5 или 403,0 нм в зависимости от содержания оксида марганца (II) во флюсе (табл. 2).

#### 4.4. Проведение анализа

После разложения флюса по ГОСТ 22974.1—85 5—20 см<sup>3</sup> раствора (в зависимости от массовой доли оксида марганца (II) см. табл. 2) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 2

Массовая доля оксида марганца (II), %	Аликвотная часть раствора, см <sup>3</sup>	Аналитическая линия, нм
От 0,10 до 0,50	Без разбавления	279,5
Св. 0,50 > 5,00	10	279,5
> 5,00 > 10,00	20	403,0
> 10,0 > 50,0	5	403,0

Распыляют в пламя раствор контрольного опыта, а затем анализируемый раствор.

Перед введением в пламя каждого раствора распыляют воду для промывания системы и проверки нулевой точки.

#### 4.5. Построение градуировочного графика

4.5.1. Построение градуировочного графика для массовой доли оксида марганца (II) от 0,10 до 5,00 %

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора оксида марганца (II) Б, приготовленного по п. 2.2, что соответствует 0,0001; 0,0002; 0,0004; 0,0006; 0,0008; 0,0010 г оксида марганца (II), приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции. Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

4.5.2. Построение градуировочного графика для массовой доли оксида марганца (II) от 5,00 до 50,0 %

В мерные колбы вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 1; 2; 4; 6; 8 и 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора оксида марганца (II) А, приготовленного по п. 2.2, что соответствует 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008

и 0,010 г оксида марганца (II), приливают 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

#### 4.6. Обработка результатов

Из среднего значения абсорбции каждого из анализируемых растворов вычитают среднее значение абсорбции контрольного опыта.

По градуировочному графику находят массовую долю оксида марганца (II) в граммах.

4.6.1. Массовую долю оксида марганца ( $X_2$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{m}{m_1} \cdot 100,$$

где  $m$  — масса оксида марганца (II), найденная по градуировочному графику, г;

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

4.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должны превышать значений, приведенных в табл. 1.