

**РУДЫ ЖЕЛЕЗНЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ И АГЛОМЕРАТЫ**

**ГОСТ**

**Методы определения содержания  
закиси марганца**

**23581.2—79**

Iron ores, concentrates and agglomerates.  
Method of determination of manganese protoxide content

**Взамен  
ГОСТ 12746—67**

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24 апреля 1979 г. № 1500 срок действия установлен**

**с 01.01.81**

**до 01.01.86**

**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт распространяется на железные руды, концентраты и агломераты и устанавливает фотометрический метод определения содержания закиси марганца при массовой доле от 0,02 до 10 % и потенциометрический метод при массовой доле от 1 до 10 %.

**Издание официальное**

**Перепечатка воспрещена**

*Переиздание. Сентябрь 1983 г.*

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по СТ СЭВ 1224—78.

## 2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до семивалентного периодатом натрия (калия). Влияние железа устраняют прибавлением фосфорной кислоты.

При возникновении разногласий в оценке качества продукта по показателю «содержание закиси марганца», определение проводят фотометрическим методом.

2.1. Аппаратура, реактивы и растворы

2.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С, с терморегулятором;

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77 и разбавленную 1:1;

кислоту хлорную, плотностью 1,51 г/см<sup>3</sup>;

кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1, 1:2, 1:4, 1:100;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552—80;

перекись водорода по ГОСТ 10929—76, 3 %-ный раствор;

кислоту фтористоводородную (плавиковую кислоту) по ГОСТ 10484—73;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79;

аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 400 г/дм<sup>3</sup> (хранят в полиэтиленовом сосуде);

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

смесь кислот: к 600 см<sup>3</sup> воды при постоянном перемешивании приливают 100 см<sup>3</sup> серной кислоты. После охлаждения приливают 150 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты и доливают водой до 1 дм<sup>3</sup>;

натрий йоднокислый, раствор 50 г/дм<sup>3</sup>;

калий йоднокислый, раствор 50 г/дм<sup>3</sup> готовят следующим образом:

50 г йоднокислого калия растворяют в 400 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, и доливают водой до 1 дм<sup>3</sup>;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 100 г/дм<sup>3</sup>;

марганец металлический по ГОСТ 6008—82, 99,95 %;

стандартные растворы марганца;

раствор А; готовят из металлического марганца или марганцовокислого калия.

Первый способ: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и обрабатывают в течение не-

скольких минут смесью 50 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты до прлучения 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 0,387 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до появления паров серного ангидрида и затем еще 10 мин. После охлаждения остаток растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Второй способ: 2,2280 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300—400 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 40—50 см<sup>3</sup> соляной кислоты и осторожно выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, к охлажденному раствору приливают 50 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:2, и выпаривают до паров серного ангидрида. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см<sup>3</sup> воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 1 мг закиси марганца;

раствор Б: отбирают 100 см<sup>3</sup> раствора А в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,1 мг закиси марганца;

раствор В: отбирают 250 см<sup>3</sup> раствора Б в мерную колбу вместимостью 1 дм<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора В содержит 0,025 мг закиси марганца.

## 2.2. Проведение анализа

### 2.2.1. Разложение труднорастворимых материалов

2.2.1.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и осторожно нагревают до растворения навески. Снимают часовое стекло, обмывают его водой, затем к раствору приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 20 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:4, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления густых паров хлорной кислоты, после чего продолжают нагревание еще в течение 10—15 мин.

Раствор охлаждают, приливают 50 см<sup>3</sup> воды и несколько капель перекиси водорода, нагревают до растворения солей и кипятят до разложения избытка перекиси водорода.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной

массы, и промывают 3—4 раза серной кислотой, разбавленной 1:100, затем 3—4 раза горячей водой. Фильтрат сохраняют. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокаливают при 700 °С.

После охлаждения остаток увлажняют несколькими каплями воды, прибавляют 3—4 капли серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток сплавляют с 2 г углекислого натрия в муфельной печи при 950—1000 °С. Тигель охлаждают, помещают в стакан с основным раствором и нагревают до растворения плава, затем тигель извлекают из раствора и обмывают водой.

Раствор упаривают до объема 50 см<sup>3</sup>, охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> при массовой доле закиси марганца до 4 % и в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> при массовой доле закиси марганца более 4 %, раствор доливают до метки водой и перемешивают.

#### 2.2.2. Разложение легкорастворимых материалов

2.2.2.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения навески. Если навеска полностью не растворяется, то растворение в кислоте проводят в присутствии 0,5 г фтористого натрия или 1 см<sup>3</sup> раствора фтористого аммония.

К раствору прибавляют 5—6 капель азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота, приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до паров серного ангидрида. После охлаждения обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают до паров серного ангидрида. Соли растворяют в 40—50 см<sup>3</sup> воды при нагревании. Раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> при массовой доле закиси марганца до 4 % и в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> при массовой доле закиси марганца более 4 %, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор фильтруют через сухой фильтр в сухую колбу.

2.2.3. От раствора, полученного по п. 2.2.1 или п. 2.2.2, отбирают аликвотную часть раствора, указанную в табл. 1, помещают в стакан вместимостью 200 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и доливают водой до объема 60 мл.

К раствору приливают 10 см<sup>3</sup> йоднокислого натрия или калия, накрывают часовым стеклом, нагревают до начала кипения и выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин.

После охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре в интервале длин волн 525—535 нм относительно раствора сравнения.

Таблица 1

Массовая доля записи марганца, %	Разбавление, см <sup>3</sup>	Аликвотная часть, см <sup>3</sup>	Масса закиси марганца в аликвотной части, мг
От 0,02 до 0,1	100	25	0,05—0,25
Св. 0,1 » 1	100	20	0,2—2
» 1 » 2	100	10	1—2
» 2 » 4	100	5	1—2
» 4 » 10	250	5	0,8—2

В качестве раствора сравнения используют полученный раствор, добавив к нему несколько капель раствора азотистокислого натрия для восстановления марганцевой кислоты (до исчезновения розовой окраски).

Для внесения поправки в результаты анализа на содержание марганца в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт, оптическую плотность которого измеряют относительно своего раствора сравнения, который получают аналогично вышеописанному.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание закиси марганца по градуировочному графику.

2.2.4. Для построения градуировочного графика при массовой доле закиси марганца более 0,1 % в стаканы вместимостью по 200 мл приливают 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,2; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мг закиси марганца, затем приливают 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и разбавляют водой до объема 60 см<sup>3</sup>. Прибавляют 10 см<sup>3</sup> йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

При массовой доле закиси марганца менее 0,1 % в стаканы вместимостью по 200 см<sup>3</sup> приливают 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,025; 0,050; 0,125; 0,25; 0,5 мг закиси марганца, приливают по 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и доливают водой до объема 60 см<sup>3</sup>. Приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

Контрольный опыт для градуировочного графика получают аналогично без добавления стандартного раствора закиси марганца.

По найденным значениям оптической плотности растворов с вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим им содержаниям закиси марганца строят градуировочный график.

### 2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot K \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где  $m_1$ —количество закиси марганца, найденное по градуировочному графику, мг;

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

$K$ —коэффициент пересчета содержания закиси марганца на содержание ее в сухом материале, вычисленный по формуле

$$K = \frac{100}{100 - W_r},$$

где  $W_r$  —массовая доля гигроскопической влаги в анализируемой пробе, определяемая по ГОСТ 23581.1—79, %.

2.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца, %	Допускаемое расхождение, %
От 0,02 до 0,05	0,015
Св. 0,05 » 0,1	0,02
» 0,1 » 0,25	0,03
» 0,25 » 0,5	0,05
» 0,5 » 1	0,07
» 1 » 2,5	0,1
» 2,5 » 5	0,15
» 5 » 10	0,2

### 3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до трехвалентного раствором марганцовокислого калия в присутствии избытка пирогосфорнокислого натрия в нейтральной среде. Влияние железа, титана, алюминия, хрома и других элементов устраняется связыванием их в растворимые пирогосфорные комплексы соединения.

#### 3.1. Аппаратура, реактивы и растворы

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

печь муфельную, обеспечивающую температуру нагрева не менее 1000 °С, с терморегулятором;

pH-метр;

установку для потенциометрического титрования;

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77 и разбавленную 1:1, 1:4;  
 кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;  
 кислоту серную по ГОСТ 4204—77, разбавленную 1:1;  
 аммоний фтористый по ГОСТ 4518—75, раствор 400 г/дм<sup>3</sup>  
 (хранят в полиэтиленовом сосуде);  
 натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;  
 натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342—77, раствор  
 200 г/дм<sup>3</sup>;  
 мочевины по ГОСТ 6691—77, раствор 500 г/дм<sup>3</sup>;  
 индикатор бромтимоловый синий, водный раствор 0,4 г/дм<sup>3</sup>;  
 бумагу индикаторную универсальную;  
 натрий углекислый по ГОСТ 83—79, раствор 10 г/дм<sup>3</sup>;  
 марганец металлический по ГОСТ 6008—82, 99,95 %;

стандартный раствор марганца: 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и обрабатывают в течение нескольких минут смесью 50 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,387 г помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup> и растворяют в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до появления паров серного ангидрида и затем еще 10 мин. После охлаждения остаток растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, переливают раствор в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора содержит 1 мг закиси марганца;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75 и раствор 0,8 г/дм<sup>3</sup>: 0,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды. Раствору дают отстояться в течение 6 сут, затем сифонируют в склянку из темного стекла. Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают следующим образом: навеску марганцовокислого калия 0,1 г растворяют в 20 см<sup>3</sup> воды, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислоты повторяют. К сухому остатку приливают 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 30—40 см<sup>3</sup> воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Полученный раствор приливают при непрерывном перемешивании в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия. При установке титра по стандартному раствору марганца 50 см<sup>3</sup> этого раствора помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия. Затем приливают соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия, устанавливая рН раствора, равным 7 (контролируют по рН-метру, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему). Раствор, если

необходимо, доливают водой до объема 200 см<sup>3</sup> и титруют раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов: платина — насыщенный каломельный, платина — вольфрамовый, платина — платиновый до максимального скачка потенциала.

Титр раствора марганцовокислого калия ( $T$ ) по закиси марганца вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V - V_1} \text{ или } T = \frac{m_1 \cdot 0,4488}{V - V_1},$$

где  $m$  — масса закиси марганца, соответствующая аликвотной части стандартного раствора марганца, г;

$m_1$  — масса навески марганцовокислого калия, взятая для определения титра, г;

0,4488 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на закись марганца;

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

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

### 3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску руды, концентрата или агломерата массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 15 см<sup>3</sup> соляной кислоты и нагревают до растворения навески. При необходимости растворение ведут в присутствии 0,5 г фтористого натрия.

К раствору добавляют 5—6 капель азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты и раствор упаривают до влажных солей.

Соли растворяют в 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и 10—15 см<sup>3</sup> воды при нагревании. К полученному раствору приливают 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия и 1 см<sup>3</sup> раствора мочевины. Добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия устанавливают рН раствора, равным 7 (контролируют по рН-метру, по универсальной индикаторной бумаге или индикатору бромтимоловому синему).

Подготовленный таким образом раствор титруют раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов: платина — насыщенный каломельный, платина — вольфрамовый или платина — платиновый до скачка потенциала.

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

### 3.3. Обработка результатов



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

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

где  $T$ —титр раствора марганцовокислого калия по закиси марганца;

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

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

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

$m$ —масса навески, г.

3.3.2. Расхождение между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности  $P=0,95$  не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

**Изменение № 1 ГОСТ 23581.2—79 Руды железные, концентраты и агломераты. Методы определения содержания закиси марганца**

**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 04.07.85 № 2135 срок введения установлен**

**с 01.01.86**

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0709.

Наименование стандарта изложить в новой редакции: «Руды железные концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения содержания закиси марганца»

Iron ores, concentrates and agglomerates. Method of determination of manganese protoxide contents.

Вводная часть. Заменить слова: «агломераты» на «агломераты и окатыши».

Пункт 1.1. Заменить ссылку: СТ СЭВ 1224—78 на ГОСТ 23581.0—80.

Пункт 2.1.1 дополнить абзацем (после третьего): «тигли платиновые по ГОСТ 6563—75»;

десятый абзац. Исключить слова: «(плавиковую кислоту)»; заменить ссылку: ГОСТ 10484—73 на ГОСТ 10484—78;

двадцатый абзац. Заменить значение: 99,95 % на «не менее 99,9 %».

Пункт 2.2.1.1. Первый абзац после слов «приливают 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты» изложить в новой редакции: «20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, или 20 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и 0,5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:4. Накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до появления густых паров серной или хлорной кислоты, после чего продолжают нагревание еще в течение 10—15 мин»;

третий абзац. Заменить значение: 700 °С на 600—700 °С;

четвертый абзац после слова «досуха» дополнить словами: «затем прокаливают остаток при 500—600 °С».

Пункт 2.2.3. Таблицу 1 изложить в новой редакции:

Таблица 1

Массовая доля закиси марганца, %	Аликвота, см <sup>3</sup>	Масса закиси марганца в аликвоте раствора, мг
От 0,02 до 0,15	25	0,05—0,375
Св. 0,15 » 1	20	0,3—2
» 1 » 2	10	1—2
» 2 » 4	5	1—2
» 4 » 10	5	0,8—2

Пункт 2.2.3. Второй абзац после слов «нагревают до» изложить в новой редакции: «кипения и после появления окраски перманганат-иона выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин».

(Продолжение см. с. 48)

данные 2.2.4. первой и второй абзацы изложить в новой редакции: «Для построения градуировочного графика при массовой доле закиси марганца более 0,15 % в стаканы вместимостью 200 см<sup>3</sup> приливают 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 25,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5 мг закиси марганца, затем приливают 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и разбавляют водой до объема 60 см<sup>3</sup>. Прибавляют 10 см<sup>3</sup> йоднокислого натрия или калия и далее продолжают, как указано в п. 2.2.3.

Для построения градуировочного графика при массовой доле до 0,15 % в стаканы вместимостью 200 см<sup>3</sup> приливают 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора В, что соответствует 0,050; 0,125; 0,25; 0,375; 0,50 мг закиси марганца, приливают по 30 см<sup>3</sup> смеси кислот и доливают водой до объема 60 см<sup>3</sup>. Приливают по 10 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого натрия или калия и далее продолжают как указано в п. 2.2.3».

Пункт 3.1.1. Второй абзац исключить;

пятый абзац. Заменить значение: 200 г/дм<sup>3</sup> на 120 г/дм<sup>3</sup>;

пятнадцатый абзац. Заменить значение: 99,95 % на «не менее 99,9 %»;

восемнадцатый, девятнадцатый абзацы изложить в новой редакции: «калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, степень чистоты не менее 99,5 %, и перекристаллизованный следующим образом: 250 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 1 дм<sup>3</sup> и приливают 800 см<sup>3</sup> воды, нагревают до 90 °С. Раствор фильтруют под разрежением через стеклянный фильтр № 3. Отфильтрованный раствор быстро охлаждают в ледяной воде до 1 °С при энергичном перемешивании и дают осесть мелкокристаллическому осадку.

Затем раствор сливают, переносят кристаллическую массу в стеклянный тигель № 3 и фильтруют под разрежением. Полученную кристаллическую массу, переносят на стекло или в фарфоровую чашку и сушат на воздухе в защищенном от света месте, предохраняя от пыли. Когда кристаллическая масса при раздавливании стеклянной палочкой перестает слипаться, ее высушивают при 80—100 °С в течение 2—3 ч в сушильном шкафу. Затем переносят в банку из темного стекла с притертой пробкой. Очищенный таким образом марганцовокислый калий негигроскопичен.

Титрованные растворы марганцовокислого калия: 1,8 г/дм<sup>3</sup> (раствор А) и 0,8 г/дм<sup>3</sup> (раствор Б).

1,8 или 0,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм<sup>3</sup> воды. Раствору дают отстояться в течение 6 сут, затем сифонируют в склянку из темного стекла.

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по стандартному раствору марганца следующим образом: аликвоту стандартного раствора марганца (1 мг закиси марганца в 1 см<sup>3</sup>) 50 см<sup>3</sup> (для установки титра раствора А) или 25 см<sup>3</sup> (для установки титра раствора Б) помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфорнокислого натрия, при непрерывном перемешивании. Добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия, устанавливают рН раствора, равным 7 (контроль рН проводят на рН-метре, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему), и титруют соответствующим раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов:

*(Продолжение см. с. 49)*

*(Продолжение изменения к ГОСТ 23581.2—79)*

платина-насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый или платина-платиновый до максимального скачка потенциала.

Титр ( $T$ ) раствора марганцовокислого калия, в г закиси марганца на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V - V_1},$$

где  $m$  — масса закиси марганца, соответствующая аликвоте стандартного раствора марганца, г;

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

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

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по марганцовокислому калию следующим образом: навеску перекристаллизованного марганцовокислого калия 0,1 г растворяют в 20 см<sup>3</sup> воды, приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислоты повторяют дважды. К сухому остатку приливают 1 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 30—40 см<sup>3</sup> воды, нагревают до растворения солей и охлаждают. Полученный раствор переливают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, содержащий 150 см<sup>3</sup> раствора пиррофосфор-

*(Продолжение см. с. 50)*

(Продолжение изменения к ГОСТ 23581.2—79)

нокислого натрия, при непрерывном перемешивании и продолжают определение, как указано при установке титра по стандартному раствору марганца.

Титр ( $T$ ) раствора марганцовокислого калия, в г закиси марганца на 1 см<sup>3</sup> раствора, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m_1 \cdot 0,4488}{V - V_1},$$

где  $m_1$  — масса навески марганцовокислого калия, взятая для определения титра, г;

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

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

0,4488 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на закись марганца».

Пункт 3.2.1. Четвертый абзац изложить в новой редакции: «Подготовленный таким образом раствор титруют раствором марганцовокислого калия А (при содержании закиси марганца более 5 %) или Б (при содержании закиси марганца до 5 %) на потенциометрической установке с парой электродов: платина-насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый или платина-платиновый до скачка потенциала».

Пункты 2.3.2; 3.2.2. Исключить слово: «параллельных».

(ИУС № 13 1985 г.)

**Изменение № 2 ГОСТ 23581.2—79 Руды железные, концентраты агломераты и окатыши. Методы определения содержания закиси 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 закиси марганца от 0,02 до 10 % и потенциометрический метод — при массовой доле закиси марганца от 1 до 10 %».

Пункт 1.1 дополнить абзацами: «Погрешность результатов анализа (при доверительной вероятности 0,95) не превышает предела  $\Delta$  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  $\delta$ ;

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 2.1.1 Двадцать шестой абзац Заменить значения: 100 см<sup>3</sup> на 10 см<sup>3</sup>; 1 дм<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup>;

*(Продолжение см. с. 58)*

двадцать восьмой абзац. Заменить значения: 250 см<sup>3</sup> на 25 см<sup>3</sup>, 1 дм<sup>3</sup> на 100 см<sup>3</sup>;

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

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

Таблица 2

Массовая доля закиси марганца	%				
	$\Delta$	$d_1$	$d_2$	$d_k$	$\delta$
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 нормы 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 волны 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 °С;

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 °С и прокачивают 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 дм<sup>3</sup>, растворяют в 100 см<sup>3</sup> соляной кислоты при нагревании, окисляют азотной кислотой, приливая ее по каплям, до прекращения вспенивания. Раствор охлаждают и приливают еще 400 см<sup>3</sup> 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 дм<sup>3</sup> и перемешивают;

стандартные растворы марганца:

Раствор А, готовят одним из приведенных способов.

Способ 1. 10 г металлического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup> и обрабатывают смесью 50 см<sup>3</sup> воды и 5 см<sup>3</sup> азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Сливают раствор, промывают металл шесть раз дистиллированной водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в сушильном шкафу в течение 10 мин. Навеску металлического марганца массой 0,3873 г растворяют в 25 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

Способ 2. 2,2280 г перекристаллизованного марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 300 см<sup>3</sup>, приливают 10—12 см<sup>3</sup> воды, 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают до образования солей. К сухому остатку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты и выпаривают досуха. Соли растворяют в 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, приливают 20 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup> воды, раствор охлаждают и переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора А соответствует 0,001 г закись марганца.

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

1 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б соответствует 0,0001 г закись марганца



## 4.2. Проведение анализа

## 4 2 1. Кислотное разложение

Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, смачивают водой, приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты и растворяют при нагревании. Приливают 1 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 0,2 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и продолжают нагревать еще в течение 15 мин, затем выпаривают досуха. Приливают 20 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до растворения солей, затем приливают 30 см<sup>3</sup> 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 хлорого железа. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при 500—600 °С. Тигель с остатком охлаждают, остаток смачивают водой, прибавляют 3—5 капель раствора серной кислоты, разбавленной 1:1, 5—10 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при 500—600 °С в течение 2—3 мин. Тигель с остатком охлаждают, прибавляют 1,2 г смеси для сплавления, перемешивают и сплавляют при 1000—1050 °С 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 °С в течение 30 мин до получения прозрачного плава. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 150—200 см<sup>3</sup>, приливают 50 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

При массовой доле закиси марганца более 2 % раствор переливают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> 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 см<sup>3</sup>, приливают фоновый раствор, доливают водой до метки и перемешивают.

Таблица 3

Массовая доля закиси марганца, %	Аликвота раствора, см <sup>3</sup>	Масса закиси марганца в аликвоте раствора, г	Объем фонового раствора, см <sup>3</sup>
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 закись 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)

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 см<sup>3</sup> помещают 1, 2, 4, 6, 8, 10 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца B, что соответствует 0,0001, 0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008, 0,001 г закиси марганца. Затем во все колбы приливают по 25 см<sup>3</sup> 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.

**Примечание.** 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 см<sup>3</sup> приливают стандартный раствор марганца в количестве, соответствующем содержанию закиси марганца в растворе анализируемой пробы, используемом для измерения абсорбции. Затем приливают 25 см<sup>3</sup> 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 ( $X_{\text{MnO}}$ ) в процентах по градуировочному графику вычисляют по формуле

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

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)

$K$  — 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 ( $X_{\text{MnO}}$ ) 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.)