

# ФЕРРОБОР

## МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Издание официальное

**М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й     С Т А Н Д А Р Т****ФЕРРОБОР****Методы определения марганца**

Ferroboron.  
Methods for the determination  
of manganese

**ГОСТ**  
**14021.6—78**

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.01.80

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический персульфатно-серебряный и периодатный методы определения марганца (при массовой доле марганца от 0,1 до 1,0 %) в ферроборе, предназначенном для легирования сталей и сплавов.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде тонкого порошка с размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 25207.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

**2. ПЕРСУЛЬФАТНО-СЕРЕБРЯНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА****2.1. Сущность метода**

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

Полученную марганцовую кислоту оттитровывают раствором мышьяковисто-азотистокислого натрия.

**2.2. Реактивы и растворы**

Кислота азотная по ГОСТ 4461, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:2 и 5:1000.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота хлорная, раствор с массовой долей 36 или 57 %.

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 20 %.

Водорода перекись по ГОСТ 10929.

Калий йоднокислый, раствор с массовой долей 5 %; готовят следующим образом: 50 г йодноватокислового калия прибавляют к 1000 см<sup>3</sup> горячей серной кислоты, разбавленной 5:1000, и нагревают до растворения навески.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 0,25 % и раствор с массовой долей 15 %.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233, раствор с массовой долей 0,5 %.

Натрий азотнокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой долей 3 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201.



Натрий мышьяковистокислый, содержащий азотистокислый натрий, титрованный раствор; готовят следующим образом: 1,5 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 400—500 см<sup>3</sup>, растворяют в 25 см<sup>3</sup> горячего раствора гидроокиси натрия, разбавляют до 120 см<sup>3</sup> водой, охлаждают, нейтрализуют разбавленной 1:2 серной кислотой и добавляют избыток ее 1—2 см<sup>3</sup>. Избыток серной кислоты нейтрализуют двууглекислым натрием по универсальному индикатору.

К полученному раствору прибавляют 0,85 г азотистокислого натрия и перемешивают до растворения солей. Содержимое стакана переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки, перемешивают и устанавливают массовую концентрацию раствора по стандартному раствору марганца или по стандартному образцу стали, близкому по массовой доле марганца к анализируемому ферробору.

Марганец металлический особой чистоты, стандартный раствор; готовят следующим образом: 0,1 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. Раствор охлаждают, осторожно прибавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты и выпаривают до появления паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают, ополаскивают стенки стакана водой и вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты. После чего раствор переносят в колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> полученного раствора содержит 0,0001 г марганца.

*Определение массовой концентрации раствора натрия мышьяковистокислого по стандартному раствору марганца.*

50 мл стандартного раствора марганца помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, 1 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты, разбавляют водой до 100 см<sup>3</sup> и нагревают до кипения. Затем приливают 10 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 10 см<sup>3</sup> раствора надсернокислого аммония и снова нагревают до кипения, после чего снимают с плиты, выдерживают до прекращения выделения пузырьков кислорода, охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия и немедленно титруют раствором мышьяковистокислого натрия. Массовую концентрацию раствора мышьяковистокислого натрия (С), выраженную в г/см<sup>3</sup> марганца, вычисляют по формуле

$$C = \frac{C_1 50}{v},$$

где  $C_1$  — массовая концентрация стандартного раствора марганца, 0,0001 г/см<sup>3</sup>;

$v$  — количество мышьяковистокислого натрия, израсходованное на титрование 50 см<sup>3</sup> стандартного раствора марганца, см<sup>3</sup>.

При установке массовой концентрации раствора мышьяковистокислого натрия по стандартному образцу ферробора или стали, близкому по массовой доле марганца к анализируемой пробе, проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 2.3, массовую концентрацию раствора ( $C_2$ ) в г/см<sup>3</sup> вычисляют по формуле

$$C_2 = \frac{mm_1}{V100},$$

где  $m$  — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

$m_1$  — масса навески стандартного образца, г;

$V$  — объем раствора мышьяковистокислого натрия, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

### 2.3. Проведение анализа

Навеску ферробора массой 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,1 до 0,5 %) или 0,2 г (при массовой доле марганца св. 0,5 до 1,0 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и осторожно приливают до 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1. После прекращения бурного выделения окислов азота содержимое колбы умеренно нагревают до растворения навески.

Раствор охлаждают, осторожно приливают 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают до появления паров серной кислоты. Выпавшие соли растворяют при нагревании в 80—100 см<sup>3</sup> воды и приливают 1—2 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты.

Затем раствор нагревают до кипения, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, 20 см<sup>3</sup> раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения, снимают с плиты и выдерживают до прекращения выделения пузырьков кислорода. После чего колбу с раствором охлаждают в проточной воде до комнатной температуры, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора хлористого натрия и немедленно титруют раствором мышьяковистокислого натрия.

Раствор мышьяковистокислого натрия приливают со скоростью 5—6 см<sup>3</sup>/мин до перехода окраски титруемого раствора в слабозеленую; последующие порции раствора мышьяковистокислого натрия прибавляют по каплям до полного исчезновения розовой окраски.

2.2, 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{CV100}{m},$$

где  $C$  — массовая концентрация раствора мышьяковистокислого натрия, выраженная в г/см<sup>3</sup> марганца;

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

$m$  — масса навески, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

### 3. ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

3.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернофосфорной среде до семивалентного периодата калия с последующим измерением оптической плотности на фотоэлектроколориметре при длине волны 500—550 нм или спектрофотометре при длине волны 525 нм.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Реактивы и растворы по п. 2.2.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску ферробора массой 0,5 г помещают в платиновую чашку № 6, смачивают водой, добавляют 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают в течение 3—5 мин, затем добавляют 10—15 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, после растворения основной массы навески, прибавляют 10 см<sup>3</sup> хлорной кислоты и выпаривают до густых паров хлорной кислоты. При наличии в ферроборе карбидных соединений в дымящий раствор приливают по каплям раствор перекиси водорода и выпаривают до удаления хлорной кислоты. Стенки чашки обмывают водой и снова упаривают досуха. В охлажденную чашку приливают 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и нагревают до паров серной кислоты. Выпавшие соли растворяют при нагревании в 50—60 см<sup>3</sup> воды. Раствор охлаждают и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Аликвотную часть 20—50 см<sup>3</sup> помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:2, 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и нагревают до кипения, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого калия с массовой долей 5 %, нагревают до кипения и после появления окраски перманганат-иона выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 30 мин. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром при длине волны 500—550 нм или спектрофотометре при длине волны 525 нм. В качестве раствора сравнения служит часть анализируемого раствора, в котором марганцовая кислота разрушена одной-двумя каплями раствора азотистокислого натрия. Массу марганца по градуировочному графику находят по разности оптических плотностей раствора пробы и раствора контрольного опыта.

3.3.2. Построение градуировочного графика

В шесть мерных колб вместимостью по 250 см<sup>3</sup> соответственно приливают 1, 3, 5, 7, 9 и 11 см<sup>3</sup> стандартного раствора сернокислого марганца. К раствору каждой колбы приливают 5 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:2, 5 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора йоднокислого калия и далее поступают, как указано в п. 3.3.1.

По полученным значениям оптической плотности строят градуировочный график.

3.3.1, 3.3.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m100}{m_1},$$

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

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

**С. 4 ГОСТ 14021.6—78**

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности при определении массовой доли марганца приведены в таблице.

%

| Массовая доля марганца | Погрешность результатов анализа | Допускаемое расхождение   |                               |                               |                                                                    |
|------------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
|                        |                                 | результатов двух анализов | двух параллельных определений | трех параллельных определений | результатов анализа стандартного образца и аттестованного значения |
| От 0,10 до 0,2 включ.  | 0,015                           | 0,019                     | 0,016                         | 0,020                         | 0,010                                                              |
| Св. 0,2 » 0,5 »        | 0,024                           | 0,030                     | 0,025                         | 0,031                         | 0,016                                                              |
| » 0,5 » 1,0 »          | 0,03                            | 0,04                      | 0,03                          | 0,04                          | 0,02                                                               |

**(Измененная редакция, Изм. № 1).**

**ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ****1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством черной металлургии СССР****РАЗРАБОТЧИКИ**

И.К. Майборода, В.В. Мирошниченко

**2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 24.08.78 № 2330****3. ВЗАМЕН ГОСТ 14021.6—68****4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

| Обозначение НТД,<br>на который дана ссылка | Номер пункта | Обозначение НТД,<br>на который дана ссылка | Номер пункта |
|--------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|--------------|
| ГОСТ 1277—75                               | 2.2          | ГОСТ 4461—77                               | 2.2          |
| ГОСТ 3118—77                               | 2.2          | ГОСТ 6552—80                               | 2.2          |
| ГОСТ 4197—74                               | 2.2          | ГОСТ 10929—76                              | 2.2          |
| ГОСТ 4201—79                               | 2.2          | ГОСТ 20478—75                              | 2.2          |
| ГОСТ 4204—77                               | 2.2          | ГОСТ 25207—85                              | 1.2          |
| ГОСТ 4233—77                               | 2.2          | ГОСТ 28473—90                              | 1.2          |
| ГОСТ 4328—77                               | 2.2          |                                            |              |

**5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)****6. ПЕРЕИЗДАНИЕ (март 1999 г.) с Изменением № 1, утвержденным в мае 1989 г. (ИУС 8—89)**

Редактор *В П Огурцов*  
Технический редактор *В Н Прусакова*  
Корректор *О В Ковш*  
Компьютерная верстка *В И Грищенко*

Изд лиц №021007 от 10 08 95 Сдано в набор 08 04 99 Подписано в печать 21 04 99 Усл печ л 0,93 Уч -изд л 0 50  
Тираж 132 экз С2649 Зак 1013

---

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер , 14  
Набрано в Издательстве на ПЭВМ  
Калужская типография стандартов, ул Московская, 256  
ПЛР № 040138