

ЧУГУН ЛЕГИРОВАННЫЙ**Методы определения марганца**

Alloy cast iron.
Methods for determination of manganese

ГОСТ
2604.5—84
Взамен
ГОСТ 2604.5—77

МКС 77.080.10
ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 января 1984 г. № 357 дата введения установлена

01.01.85

Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—94 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—93)

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения марганца (при массовой доле от 0,10 до 2,0 %), титриметрический метод (при массовой доле от 0,20 до 5,0 %), потенциометрический метод (при массовой доле от 2,0 до 25,0 %) и атомно-абсорбционный метод (при массовой доле от 0,10 до 5,0 %) в легированном чугуне.

Стандарт соответствует международному стандарту ИСО 629—82 в части фотометрического метода.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473—90.

1.2. Погрешность результата анализа (при доверительной вероятности 0,95) не должна превышать Δ , приведенного в табл. 2, при выполнении следующих условий:

расхождение результатов двух (трех) параллельных измерений не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения $d_2(d_3)$, приведенного в табл. 2;

воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое (при доверительной вероятности 0,85) значение δ , приведенное в табл. 2.

При невыполнении одного из вышеуказанных условий проводят повторные измерения массовой доли марганца. Если и при повторных измерениях требования к точности результатов не выполняются, результаты анализа признают неверными, измерения прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Расхождение двух средних результатов анализа, выполненного в различных условиях (например, при внутрилабораторном контроле воспроизводимости), не должно превышать (при доверительной вероятности 0,95) значения d_k , приведенного в табл. 2.

(Введен дополнительно, Изм. № 1).

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД**2.1. Сущность метода**

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца до семивалентного йоднокислым калием в сернохлорной или азотнокислой среде и измерении оптической плотности окрашенного комплекса при длине волны 545 нм.

Влияние железа устраняют прибавлением фосфорной кислоты.

2.2. А п п а р а т у р а , р е а к т и в ы и р а с т в о р ы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:4.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь кислот: к 750 см³ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 150 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и охлаждают.

Калий йоднокислый, раствор 50 г/дм³: 50 г йоднокислого калия растворяют в 800 см³ азотной кислоты (1:1), раствор охлаждают, доливают водой до 1 дм³ и перемешивают.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Водорода перекись по ГОСТ 10929—76, раствор 0,3 г/см³.

Железо карбонильное ос. ч.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 1 г/см³.

Стандартные растворы сернокислого марганца:

раствор А с массовой концентрацией 0,0002 г/см³: 0,5754 г марганцовокислого калия перекристаллизованного и высушенного на воздухе помещают в стакан вместимостью 250 см³, прибавляют 20 см³ серной кислоты (1:4) и осторожно, по каплям, при перемешивании добавляют перекись водорода или соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Соли растворяют при нагревании в 20—30 см³ воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

раствор Б с массовой концентрацией 0,0001 г/см³: 100 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

Вода, не содержащая восстановителей: в колбу вместимостью 2 дм³ наливают 1 дм³ воды, добавляют по каплям серную кислоту до pH 3 по универсальной индикаторной бумаге, нагревают до кипения, прибавляют несколько кристаллов йоднокислого калия, кипятят 5—7 мин и охлаждают.

Вода, не содержащая восстановителей, применяется для разбавления окисленных растворов, приготавливаемых для фотометрирования.

2.1, 2.2. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3. П р о в е д е н и е а н а л и з а

2.3.1. Навеску чугуна в зависимости от массовой доли марганца (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислоты, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 5—10 мин.

Затем осторожно приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

Нерастворимые в этих условиях чугуны растворяют в соляной кислоте или в соляной кислоте с добавлением азотной кислоты. Затем к раствору приливают 30 см³ смеси серной или ортофосфорной кислот, выпаривают его до появления паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают раствор до появления паров серной кислоты.

Содержимое стакана охлаждают, растворяют соли при нагревании в 50—60 см³ воды и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты и графита на фильтр «белая лента», собирая фильтрат и промывную жидкость в мерную колбу вместимостью 250 см³. Стакан и осадок на фильтре промывают три—пять раз азотной кислотой (1:100). Фильтр с осадком отбрасывают. Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть (см. табл. 1) раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 50 см³, 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и 10 см³ раствора йоднокислого калия.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.2. Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 1 мин и выдерживают при температуре, близкой к температуре кипения, в течение 40—50 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

Т а б л и ц а 1

Массовая доля марганца, %	Масса навески чугуна, г	Аликвотная часть раствора, см ³
От 0,10 до 0,50	1	50
Св. 0,50 » 2,0	0,5	25

Оптическую плотность раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530—550 нм, в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 20 мм.

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 раствора которого измеряют относительно своего раствора сравнения, который получают аналогично выше приведенному.

По найденному значению оптической плотности исследуемого раствора с учетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят количество марганца в миллиграммах по градуировочному графику.

2.3.3. Построение градуировочного графика

Навеску карбонильного железа массой 2 г помещают в стакан вместимостью 250 см³, приливают 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и растворяют при нагревании. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

По 10 см³ полученного раствора помещают в восемь конических колб вместимостью 250 см³, в семь колб добавляют последовательно 1; 2; 4; 6; 8; 10 и 12 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 1,2 мг марганца. В восьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактивах.

Раствор в каждой колбе разбавляют водой до 50 см³, прибавляют по 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ раствора йоднокислого калия. Далее анализ проводят по п. 2.3.2.

В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного опыта.

По найденным величинам оптической плотности и соответствующим им значениям концентраций марганца строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4. Обработка результатов

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

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

где m — масса навески чугуна, соответствующая фотометрируемой аликвотной части раствора, мг;

m_1 — масса марганца, найденная по градуировочному графику, мг.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать указанных в табл. 2.

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ЧУГУНА С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ КОБАЛЬТА ДО 1,0 %

3.1. Определение марганца в чугунах, содержащих до 1,0 % хрома

3.1.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в кислой среде до семивалентного надсернокислым аммонием в присутствии катализатора азотнокислого серебра. Полученную марганцевую кислоту оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия.

3.1.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:4.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь кислот: к 550 см³ воды осторожно, при непрерывном перемешивании, приливают 90 см³ серной кислоты, охлаждают, приливают 100 см³ ортофосфорной кислоты, перемешивают и переливают 260 см³ азотной кислоты.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, раствор 0,005, г/см³.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, раствор 0,005 г/см³.

Бумага индикаторная, универсальная.

Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75, раствор 0,2 г/см³.

Мышьяковистый ангидрид по ГОСТ 1973—77.

Натрий мышьяковистоокислый орто (арсенит натрия).

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201—79.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 0,15 г/см³.

Натрий азотистоокислый по ГОСТ 4197—74.

Натрия арсенит-нитрит, стандартный раствор: 1,5 г мышьяковистого ангидрида помещают в стакан вместимостью 400—600 см³, содержащий 25 см³ горячего раствора гидроокиси натрия, растворяют при умеренном нагревании, разбавляют водой до 120—130 см³, охлаждают. Затем к раствору приливают серную кислоту (1:4) до pH 7 по универсальному индикатору и 2—3 см³ в избыток. Добавляют двууглекислый натрий до pH 7 по универсальной индикаторной бумаге.

В полученном растворе растворяют 0,85 г азотистоокислого натрия, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из арсенита натрия: 2,91 г арсенита натрия помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 120—150 см³ воды и перемешивают до полного растворения соли.

Далее подготовку раствора проводят так же, как из мышьяковистого ангидрида. При содержании в соли кристаллизационной воды ее учитывают при вычислении навески, необходимой для приготовления стандартного раствора.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия устанавливают по стандартным образцам чугуна с химическим составом, соответствующим требованиям настоящего стандарта, и вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot C_m}{V \cdot 100},$$

где m — масса навески стандартного образца, г;

C_m — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³.

3.1.3. Проведение анализа

Навеску чугуна массой 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,20 до 0,8 %) или массой 0,25 г (при массовой доле марганца от 0,8 до 5,0 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 30—40 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. Раствор кипятят до удаления окислов азота.

Нерастворимый остаток, содержащий кремниевую кислоту и графит, отфильтровывают на фильтр средней плотности «белая лента» и промывают 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в коническую колбу вместимостью 250 см³.

Раствор разбавляют водой до 100 см³, прибавляют 10 см³ раствора азотноокислого серебра, 20 см³ раствора надсерноокислого аммония, нагревают до кипения и кипятят 1 мин, выдерживают на теплой плите до прекращения выделения пузырьков кислорода.

Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 10 см³ раствора хлористого натрия и быстро титруют раствором арсенит-нитрита натрия до исчезновения малиновой окраски.

3.1.2, 3.1.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.1.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованный на титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия по марганцу, г/см³;

m — масса навески чугуна, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.1.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать указанных в табл. 2.

3.2. Определение марганца в чугунах, содержащих свыше 1,0 % хрома

3.2.1. Сущность метода

Сущность метода по п. 3.1.1 с дополнением: мешающие определению марганца элементы осаждают окисью цинка.

3.2.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Оксид цинка по ГОСТ 10262—73, суспензия в воде: 50 г окиси цинка, не содержащей марганца, карбонатов и восстановителей, помещают в фарфоровую ступку и тщательно растирают пестиком с горячей водой, затем добавляют 250—300 см³ горячей воды и перемешивают.

Оксид цинка, содержащую карбонаты и восстановители, предварительно прокаливают при 800 °С.

Остальные реактивы и растворы по п. 3.1.2.

3.2.3. Проведение анализа

Навеску чугуна массой 1 г (при массовой доле марганца от 0,20 до 0,8 %) или массой 0,5 г (при массовой доле марганца от 0,8 до 5,0 %) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40—50 см³ серной кислоты (1:4) и растворяют при нагревании. Прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и 2—3 см³ в избыток. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают. Стенки колбы обмывают водой, прибавляют около 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

Если чугун не растворяется в смеси серной и азотной кислот, навеску растворяют в 30 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 при нагревании, охлаждают. Приливают 10 см³ серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и снова охлаждают. Стенки стакана обмывают водой, раствор выпаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют около 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

Раствор, полученный любым из этих способов, переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ и прибавляют раствор аммиака до появления красно-бурой окраски. В случае появления осадка гидроокисей добавляют по каплям серную кислоту (1:4) до растворения осадка.

К раствору прибавляют небольшими порциями суспензию окиси цинка до полной коагуляции осадка гидроокисей (на дне колбы должен быть небольшой избыток суспензии окиси цинка).

Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

Раствор фильтруют через сухой фильтр средней плотности «белая лента» в сухую мерную колбу вместимостью 100 см³, отбрасывая первые порции фильтрата. Наполнив колбу до метки, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот и заканчивают определение по п. 3.1.3.

3.2.2, 3.2.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.4. Обработка результатов — по п. 3.1.4.

4. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ЧУГУНА С МАССОВОЙ ДОЛЕЙ ВАНАДИЯ ДО 0,10 %

4.1. Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до трехвалентного марганцовокислым калием в нейтральной среде. Железо, хром и другие элементы, мешающие определению марганца, связывают в пирофосфатные комплексы.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования с парой электродов: платина — насыщенный каломельный; платина — вольфрамовый или платина — платиновый.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:20.

Натрий фосфорнокислый пиро по ГОСТ 342—77, раствор 120 г/дм³.

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

Мочевина по ГОСТ 6691—77, раствор 50 г/дм³.

Бумага индикаторная, универсальная.

Натрий щавелевокислый по ГОСТ 5839—77, перекристаллизованный и высушенный при 105—110 °С до постоянной массы.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, стандартный раствор с молярной концентрацией эквивалента, равной 0,05 моль/дм³: 1,58 г перекристаллизованного и высушенного при 120 °С марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. Раствор оставляют стоять на 6 сут в закрытой склянке, затем его сифонируют в склянку из темного стекла.

Массовую концентрацию стандартного раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислоте натрию.

В коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 200 см³ серной кислоты (1:20), нагревают до 70—75 °С и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски.

К содержимому колбы прибавляют 0,1 г щавелевокислого натрия и после растворения навески титруют при перемешивании раствором марганцовокислого калия до устойчивой в течение 1 мин розовой окраски. К концу титрования температура раствора должна быть не ниже 60 °С.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия (T), выраженную в граммах марганца, вычисляют по формуле

$$T = \frac{0,656 \cdot m}{V},$$

где 0,656 — коэффициент пересчета массовой концентрации раствора марганцовокислого калия, установленного по щавелевокислоте натрию, на массовую концентрацию, выраженную в граммах марганца;

m — масса навески щавелевокислого натрия, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³.

4.3. Пр о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску чугуна массой 1 г помещают в стакан вместимостью 250 см³ и растворяют при слабом нагревании в 40—50 см³ соляной кислоты (1:1), прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания. Раствор кипятят до удаления окислов азота, выпаривают до 5—8 см³, прибавляют 50 см³ воды и растворяют соли при нагревании.

Нерастворимый остаток, содержащий кремниевую кислоту и графит, отфильтровывают через фильтр средней плотности «белая лента», промывают 5—6 раз горячей водой, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу вместимостью 250 см³.

Фильтрат охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть испытуемого раствора 50 см³ помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 5 см³ раствора мочевины, 100 см³ раствора пирофосфорнокислого натрия и устанавливают рН среды около 7 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя, если необходимо, по каплям соляную кислоту (1:1) или раствор аммиака (1:1).

Подготовленный таким образом раствор титруют раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке до скачка потенциала.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4. О б р а б о т к а р е з у л ь т а т о в

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

$$X = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m},$$

где V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование, см³;

T — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия по марганцу, г/см³;

m — масса навески чугуна, г.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать указанных в табл. 2.

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД

5.1. Атомно-абсорбционный метод определения марганца — по ГОСТ 12348—78 с дополнениями.

5.2. Абсолютные допускаемые расхождения результатов параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать указанных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Массовая доля марганца, %	Нормы точности и нормативы контроля точности, %				
	Δ	d_k	d_2	d_3	δ
От 0,1 до 0,2 включ.	0,012	0,015	0,012	0,015	0,008
Св. 0,2 » 0,5 »	0,019	0,024	0,019	0,024	0,012
» 0,5 » 1,0 »	0,026	0,033	0,028	0,034	0,017
» 1,0 » 2,0 »	0,04	0,05	0,04	0,05	0,02
» 2,0 » 5,0 »	0,06	0,08	0,06	0,08	0,04
» 5,0 » 10 »	0,08	0,11	0,09	0,11	0,06
» 10 » 25 »	0,15	0,19	0,15	0,19	0,10

(Измененная редакция, Изм. № 1).