

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

**Сталь та чавун
Методи визначання марганцю****Steel and iron
Methods for determination of manganese**

Чинний від _____

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки марганцю в сталі та чавуні: фотометричний (від 0,005 % до 10,0 %), титриметричний (від 0,3 % до 10,0 %), потенціометричний (від 0,3 % до 40,0 %), та атомно-абсорбційний (від 0,01 % до 5,0 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева і чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ¹) Чавун, сталь, феросплави, хром, марганець металеві. Загальні вимоги до методів аналізу

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу – згідно з ДСТУ 7749, ДСТУ¹)

3.2 Норми точності і нормативи контролю точності визначення масової частки марганцю наведені у розділі 8.

4 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,3 % ДО 10,0 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні марганцю (II) у сірчанокиислому розчині до марганцю (VII) надсірчанокислим амонієм у присутності азотнокислового срібла. Отриману марганцеву кислоту відтитровують розчином арсеніт-нітриту натрію або розчином сіркуватистокислового натрію (тіосульфату натрію).

Заважаючи визначенню марганцю елементи відокремлюють оксидом цинку

4.2 Реактиви та розчини

Кислота азотна - згідно з чинною нормативною документацією (НД).

Кислота сірчана - згідно з чинною НД і розведена 1:4.

Кислота соляна - згідно з чинною НД

Кислота ортофосфорна - згідно з чинною НД.

Суміш кислот: до 550 см³ води обережно, безперервно перемішуючи, додають 90 см³ сірчаної кислоти, охолоджують, додають 100 см³ ортофосфорної кислоти, перемішують і додають 260 см³ азотної кислоти.

Аміак водний - згідно з чинною НД.

Амоній надсірчанокислий (персульфат амонію) - згідно з чинною НД, свіжоприготовлений розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Срібло азотнокисле - згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 5,0 г/дм³.

Індикатор універсальний, папір.

Натрію хлорид - згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 5 г/дм³.

Миш'яку (III) оксид (ангідрид миш'яковистий) - згідно з чинною НД.

Натрій вуглекислий киcлий - згідно з чинною НД.

Натрій вуглекислий - згідно з чинною НД.

Натрію гідроксид - згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 150 г/дм³.

Оксид цинку - згідно з чинною НД, водна суспензія: 50 г оксиду цинку, попередньо прожареного за температури 800°C протягом 1 години, вміщують у фарфорову ступку, додають 50 см³ гарячої води і ретельно розтирають товкачиком до густої консистенції, додають 250-300 см³ гарячої води та перемішують.

Натрій азотистокислий - згідно з чинною НД.

Натрій миш'яковистокислий орто (Na₃AsO₃) - згідно з чинною НД.

Натрій сіркуватистокислий (тіосульфат) - згідно з чинною НД, стандартний розчин: 0,65 г тіосульфату натрію розчиняють у 1 дм³ свіжопрокип'яченої та охолодженої води, додають 0,1 г вуглекислого натрію і перемішують. Розчин залишають на дві-три доби.

Натрію арсеніт-нітрит, стандартний розчин: 1,5 г оксиду миш'яку (III) розчиняють у стакані місткістю від 400 см³ до 600 см³ у 25 см³ гарячого розчину гідроксиду натрію, розводять до 120 см³ водою, охолоджують, нейтралізують сірчаною кислотою, розведеною 1:4, до рН 7 за універсальним індикатором і додають 2 - 3 см³ у надлишок. Надлишок сірчаної кислоти нейтралізують вуглекислим натрієм до рівня рН 7 за універсальним індикатором. До отриманого розчину додають 0,85 г азотистокислого натрію і перемішують до розчинення солі. Вміст стакана переводять у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки, ретельно перемішують і встановлюють масову концентрацію стандартного розчину.

Розчин арсеніт-нітрити натрію можна також приготувати з миш'яковистокислого натрію орто; 2,91 г миш'яковистокислого натрію орто вміщують у стакан місткістю від 400 см³ до 600 см³, додають від 120 см³ до 150 см³ теплої води, 0,5 г вуглекислого натрію, 0,75 г азотистокислого натрію, перемішують та розводять водою до 1 дм³.

Якщо сіль містить кристалізаційну воду, її враховують під час розрахування маси наважки, необхідної для приготування стандартного розчину.

Масову концентрацію розчину арсеніт-нітрити натрію та тіосульфату натрію встановлюють за стандартним зразком, близьким за хімічним складом і вмістом марганцю до аналізованої проби, який пройшов стадії аналізування, як зазначено в 4.3.

Масову концентрацію розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію T , виражену в грамах марганцю на 1 см^3 розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{C_{\text{сз}} \cdot m}{V \cdot 100}, \quad (1)$$

де $C_{\text{сз}}$ – масова частка марганцю в стандартному зразку, %;

m – маса наважки стандартного зразка, г;

V – об'єм розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см^3 .

4.3 Аналізування

4.3.1 Визначення масової частки марганцю в сталях і чавунах, що містять до 1,0 % хрому

Наважку сталі або чавуну, залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 1, вміщують у конічну колбу місткістю 250 см^3 , додають 30 см^3 суміші кислот і нагрівають до розчинення наважки. Розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту. У разі аналізування чавуну, осад графіту і кремнієвої кислоти відфільтровують на фільтр середньої щільності та промивають 6-7 разів гарячою водою. Фільтр з осадом відкидають.

Таблиця 1

Масова частка марганцю, %				Маса наважки, г	Розведення, см^3	Аліквотна частина розчину, см^3
Від	0,3	«	1,0 включ.	0,5	-	-
Понад	1,0	«	2,0 «	0,25	-	-
	«	2,0	«	5,0 «	0,1	-
	«	5,0	«	10,0 «	0,1	200
						100

Розчин розводять водою до 130 см^3 - 150 см^3 , додають 10 см^3 розчину азотно-кислого срібла, 15 см^3 свіжоприготовленого розчину надсірчано-кислого амонію, нагрівають до кипіння і витримують за температури від $40 \text{ }^\circ\text{C}$ до $50 \text{ }^\circ\text{C}$ до припинення виділення бульбашок кисню. Потім розчин охолоджують у проточній воді до кімнатної температури 20 - $22 \text{ }^\circ\text{C}$, додають 10 см^3 розчину хлористого натрію і негайно титрують розчином арсеніт-нітриту натрію до блідо-рожевого кольору, після чого додають його краплями до повного зникнення рожевої забарвленості.

Замість арсеніт-нітриту натрію для титрування можна застосовувати розчин тіосульфату натрію.

4.3.2 Опрацювання результатів

4.3.2.1 Масову частку марганцю X_1 у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

де T - масова концентрація розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, виражена у г/см³ марганцю;

V - об'єм розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см³;

m - маса наважки проби, г.

4.3.3 Визначення масової частки марганцю в сталях і чавунах, що містять більше 1,0 % хрому

Наважку сталі або чавуну, залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 2, вміщують у конічну колбу місткістю 250 см³, додають від 30 см³ до 40 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і нагрівають до розчинення наважки. Додають по краплям азотну кислоту до припинення спінювання і у надлишок 2-3 см³. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти і охолоджують. Якщо карбідні не розложилися, обережно додають кілька крапель азотної кислоти и знову випарюють розчин до парів сірчаної кислоти. Розчин охолоджують, стінки колби обмивають водою і нагрівають до розчинення солей.

Таблиця 2

Масова частка марганцю, %	Маса наважки, г
Від 0,3 до 1,0 включ.	1,0
Понад 1,0 « 2,0 «	0,5
« 2,0 « 5,0	0,25
« 5,0 « 10,0	0,1

Якщо сталь або чавун не розчиняються у сірчаній та азотній кислотах, наважку проби вміщують у стакан місткістю від 250 см³ до 400 см³, додають 30 см³ суміші соляної та азотної кислот у співвідношенні 3:1 і нагрівають до повного розчинення наважки. Потім додають 10 см³ сірчаної кислоти і випарюють до появи парів сірчаної кислоти та охолоджують. Стінки стакану обмивають водою, розчин

знову випарюють до появи парів сірчаної кислоти. Після охолодження додають 50-60 см³ води і нагрівають до розчинення солей.

Отриманий розчин переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, додають аміак до появи червоно-бурого забарвлення розчину. У разі появи осаду гідроксидів металів, його розчиняють, додаючи краплями сірчану кислоту, розведену 1:4, до розчинення осаду.

До розчину додають невеликими порціями суспензію оксиду цинку до утворення на дні колби білого осаду. Вміст колби охолоджують, доливають до позначки водою, перемішують і дають осаду відстоятися. Розчин фільтрують через сухий фільтр «біла стрічка» в суху мірну колбу місткістю 100 см³, відкидаючи перші порції фільтрату. Наповнивши колбу до мітки, розчин переносять у конічну колбу місткістю від 250 см³ до 300 см³, додають 40 см³ суміші кислот і продовжують аналізування, як зазначено в 4.3.1, починаючи зі слів «...додають 10 см³ розчину азотнокислого срібла».

4.3.4 Опрацювання результатів

4.3.4.1 Масову частку марганцю X_1 у відсотках обчислюють за формулою:

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

де T - масова концентрація розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, виражена у г/см³ марганцю;

V - об'єм розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, витрачений на титрування, см³;

m - маса наважки проби, яка відповідає аліквотній частині аналізованого розчину, г.

5 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,3 % ДО 40,0 % В СТАЛЯХ І ЧАВУНАХ, ЩО МІСТЯТЬ НЕ БІЛЬШЕ 0,1 % ВАНАДІЮ ТА 0,5 % КОБАЛЬТУ

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні марганцю (II) до марганцю (III) марганцевокислим калієм у нейтральному або слаболужному середовищі (рівень рН~7) у

присутності пірофосфорнокислого натрію і потенціометричному визначенні кінця титрування.

Заважаючий вплив хрому, заліза та інших елементів усувають додаванням пірофосфорнокислого натрію.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Установка для потенціометричного титрування, що складається з:

- **пари електродів**: індикаторного платинового електрода і електрода порівняння: каломельного, хлорсрібного або вольфрамового;
- **магнітної або механічної мішалки**;
- **мілівольтметра постійного струму** або рН-метра, який дає змогу чітко фіксувати зміну потенціалу в точці еквівалентності під час титрування з обраною парою електродів. За потреби до приладу послідовно вмикають змінний опір, який дає можливість виконувати вимірювання у межах шкали приладу.

Кислота соляна - згідно з чинною НД і розведена 1:1.

Кислота сірчана - згідно з чинною НД і розведена 1:4, 1:10, 1:20 .

Кислота азотна - згідно з чинною НД.

Аміак водний - згідно з чинною НД і розведений 1:1.

Натрію дифосфат 10-водний (пірофосфорнокислий) - згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Натрію щавлевокислий - згідно з чинною НД, перекристалізований та висушений за температури 105-110⁰С до сталої маси.

Індикатор універсальний паперовий.

Сечовина - згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Калію марганцевокислий - згідно з чинною НД, **стандартний розчин А** з молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³: 1,58 г перекристалізованого та висушеного за температури 120⁰ С марганцевокислого калію розчиняють у 1 дм³ води. Розчин переносять у посудину з темного скла, закривають та залишають на 8 - 10 діб, потім його декантують або фільтрують через азбестовий фільтр у посудину з темного скла. Застосовують для титрування за масової частки марганцю (II) від 5,0 % до 40,0 %.

Калію марганцевокислий, стандартний розчин Б з молярною концентрацією еквівалента $0,02 \text{ моль/дм}^3$: 200 см^3 стандартного розчину А переносять у мірну колбу місткістю 500 см^3 , доливають водою до позначки і перемішують. Застосовують для титрування за масової частки марганцю (II) від $0,3 \%$ до $5,0 \%$.

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію встановлюють не раніше наступного дня після його фільтрування за щавлевокислим натрієм.

У конічну колбу місткістю 500 см^3 , вміщують 200 см^3 сірчаної кислоти, розведеної $1:20$, нагрівають до $70-75^\circ\text{C}$ і додають по краплям розчин марганцевокислого калію до стійкої рожевої забарвленості.

До вмісту в колбі додають $0,1 \text{ г}$ щавлевокислого натрію і після розчинення наважки титрують, безперервно перемішуючи, розчином марганцевокислого калію до незмінної протягом 1 хв рожевої забарвленості. В кінці титрування температура розчину повинна бути не нижче ніж 60°C .

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію T , виражену у грамах марганцю на 1 см^3 розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{m \cdot 0,656}{V}, \quad (3)$$

де m - маса наважки щавлевокислого натрію, г;

V - об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см^3 ;

$0,656$ - коефіцієнт перерахунку масової концентрації розчину марганцевокислого калію, встановленого за щавлевокислим натрієм, на масову концентрацію, виражену в грамах марганцю.

Також масову концентрацію розчину марганцевокислого калію можна встановлювати за стандартним розчином марганцю або за стандартним зразком, близьким за складом і вмістом марганцю до аналізованої проби.

Наважку марганцевокислого калію (перекристалізованого) масою $0,15 \text{ г}$ розчиняють у 30 см^3 води, додають 10 см^3 соляної кислоти і випарюють насухо. Останню операцію повторюють ще двічі. Солі розчиняють у 10 см^3 соляної кислоти, переносять у мірну колбу місткістю 250 см^3 , доливають водою до позначки і перемішують.

У стакан місткістю 400 см³, в який внесено 100 см³ насиченого розчину пірофосфорнокислого натрію і 0,5 см³ розчину сечовини, вміщують відібрану аліквотну частину аналізованого розчину об'ємом 25 см³. Операцію виконують, безперервно перемішуючи розчин. Далі діють, як зазначено у 5.3, починаючи зі слів «... та встановлюють за універсальним індикатором середовище розчину ...».

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію T , виражену у грамах марганцю на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{m \cdot 0,3476}{V}, \quad (3)$$

де m - маса наважки марганцевокислого калію, яка відповідає аліквотній частині розчину, г;

V - об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см³;

0,3476 - коефіцієнт перерахунку марганцевокислого калію на масу марганцю.

5.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну масою 0,25 г вміщують у стакан місткістю від 300 см³ до 400 см³ і розчиняють, повільно нагріваючи, у 20 -30 см³ соляної кислоти, розведеної 1:1, або сірчаної кислоти, розведеної 1:4, додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину. Якщо сталь або чавун не розчиняються у соляній або сірчаній кислотах, наважку проби вміщують у стакан місткістю від 300 см³ до 400 см³, додають 30 см³ суміші соляної та азотної кислот у співвідношенні 3:1 і нагрівають до повного розчинення наважки. Розчин випарюють до об'єму від 3 см³ до 5 см³, додають 50-100 см³ води і нагрівають до розчинення солей. Фільтр з осадом відкидають.

Таблиця 3

Масова частка марганцю, %				Маса наважки, г	Розведення, см ³	Аліквотна частина розчину, см ³
Від	0,3	«	10,0 включ.	0,25	-	-
Понад	10,0	«	20,0 «	0,25	250	100
	«	20,0	«	0,25	250	50

У разі аналізування чавуну, осад графіту і кремнієвої кислоти відфільтровують на фільтр середньої щільності та промивають 6-7 разів гарячою водою. Фільтр з осадом відкидають.

Якщо масова частка марганцю (II) становить від 0,3% до 10,0 %, виконують аналізування розчину з усієї наважки проби. Якщо проба містить понад 10,0 % марганцю (II), розчин переводять у мірну колбу місткістю 250 см³, доливають водою до позначки, перемішують і відбирають аліквотну частину розчину (50-100) см³, відповідно до таблиці 3, у стакан від 300 см³ до 400 см³.

До розчину в стакані додають 5 см³ розчину сечовини і нейтралізують розчином аміаку, розведеним 1:1, додаючи його краплями до появи червоно-бурого забарвлення. У разі появи осаду гідроксидів металів, його розчиняють, додаючи краплями соляну кислоту, розведену 1:1. Потім до розчину додають 100 см³ розчину пірофосфату натрію і перевіряють за універсальним індикатором середовище розчину. Якщо середовище кисле, підливають розчин пірофосфорнокислого натрію до рівня рН 7, якщо середовище лужне – краплями додають соляну кислоту, розведену 1:1.

У стакан з аналізованим розчином вміщують електроди, вмикають магнітну мішалку, перемішують розчин протягом (0,5-1) хв і, не вимикаючи мішалку, титрують марганець розчином марганцевокислого калію. Спочатку розчин марганцевокислого калію додають швидко, а поблизу точки еквівалентності - краплями, записуючи об'єм розчину в бюретці та показання приладу після додавання кожної краплі або титруючи до різкого відхилення стрілки приладу. Об'єм розчину марганцевокислого калію, що відповідає максимальній зміні показання приладу, вважають об'ємом, витраченим на титрування.

Після кожного титрування електроди обмивають сірчаною кислотою, розведеною 1:10, а потім водою. Після закінчення роботи електроди залишають зануреними у стакан з водою.

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку марганцю X_2 у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

де V - об'єм розчину марганцевокислого калію, витрачений на титрування, см³;

T - масова концентрація розчину марганцевокислого калію, у грамах марганцю на 1 см^3 розчину;

m – маса повної наважки проби або маса наважки проби, яка відповідає аліквотній частині аналізованого розчину, г.

6 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,005 % ДО 10,0 %

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні іонів марганцю (II) до марганцю (VII) йоднокислим калієм або йоднокислим натрієм у сірчанокислому середовищі (з молярною концентрацією еквівалента від $1,0 \text{ моль/дм}^3$ до $3,5 \text{ моль/дм}^3$) і вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі від 530 нм до 545 нм . Оптимальна концентрація марганцю становить $100 - 800 \text{ мкг}$ на 100 см^3 розчину.

Визначанню заважають іони заліза (III). Для їх маскування, а також для запобігання утворенню нерозчинних сполук перйодату і йодату марганцю та комплексу заліза з перманганат-іоном застосовують ортофосфорну кислоту.

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр - згідно з чинною НД.

Кислота сірчана згідно – згідно з чинною НД і розведена 1:1 та 1:4.

Кислота соляна – згідно з чинною НД.

Кислота ортофосфорна – згідно з чинною НД.

Кислота азотна – згідно з чинною НД і розведена 1:1 та 100.

Кислота хлорна, ч.д.а. або х.ч. – згідно з чинною НД і розведена 1:500.

Калій марганцевокислий – згідно з чинною НД.

Водню пероксид – згідно з чинною НД, розчин з масовою концентрацією 30 г/дм^3 .

Калій йоднокислий, ч.д.а. або х.ч. – згідно з чинною НД.

Натрій азотистокислий – згідно з чинною НД, розчин масовою концентрацією 50 г/дм^3 .

Залізо карбонільне радіотехнічне – згідно з чинною НД.

Суміш кислот для розчинення: до 750 см³ води додають обережно перемішуючи, 150 см³ сірчаної кислоти, охолоджують, потім додають 100 см³ ортофосфорної кислоти, знову перемішують і охолоджують.

Стандартні розчини марганцю

Розчин А: 0,5754 г марганцевокислого калію (перекристалізованого) вміщують у стакан місткістю 600 см³ і розчиняють у 300 см³ води. До розчину додають 20 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і обережно, безперервно перемішуючи, додають краплями пероксид водню або соляну кислоту до знебарвлення розчину. Розчин випарюють до початку утворення солей. Солі розчиняють у 20-30 см³ води, охолоджують і переносять розчин у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,0002 г марганцю.

Розчин Б: 100 см³ стандартного розчину А вносять у мірну колбу місткістю 200 см³, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,0001 г марганцю.

Вода, що не містить відновників.

У колбу місткістю від 1,5 дм³ до 2 дм³ наливають 1 дм³ води, краплями додають сірчану кислоту до рівня рН 3 за індикатором універсальним паперовим, нагрівають до кипіння, додають кілька кристалів йоднокислого калію, кип'ятять від (5 – 7) хв і охолоджують. Воду, що не містить відновників, застосовують для розведення окислених розчинів, підготовлених для фотометрування.

6.3 Аналізування

6.3.1 Наважку сталі або чавуну, залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 4, вміщують у стакан місткістю від 250 см³ до 300 см³, додають (30-50) см³ суміші кислот, накривають стакан годинниковим склом і розчиняють, помірно нагріваючи. Потім обережно додають 5-10 см³ азотної кислоти і кип'ятять до видалення оксидів азоту та охолоджують.

Таблиця 4

Масова частка марганцю, %				Маса наважки, г	Розведення, см ³	Аліквотна части- на розчину, см ³		
Від	0,005	«	0,01	включ.	2,0	100	-	
Понад	0,01	«	0,05	«	1,0	100	-	
	«	0,05	«	0,1	«	0,5	100	-
	«	0,1	«	0,5	«	0,5	100	20
	«	0,5	«	1,0	«	0,2	100	20
	«	1,0	«	2,0	«	0,2	200	20
	«	2,0	«	5,0	«	0,2	200	10
	«	5,0	«	10,0	«	0,1	200	10

Якщо карбід не розклався, знімають годинникове скло, обполіскують його і розчин випарюють до парів сірчаної кислоти. Потім обережно додають кілька крапель азотної кислоти і знову випарюють до парів сірчаної кислоти.

Якщо наважка проби не розчиняється у суміші сірчаної та ортофосфорної кислот, її розчиняють у суміші соляної та азотної кислот у співвідношенні 3:1, потім до розчину додають 30 см³ суміші сірчаної та ортофосфорної кислот і випарюють до парів сірчаної кислоти та охолоджують. Стінки стакану обмивають водою і знову випарюють розчин до парів сірчаної кислоти. Вміст стакану охолоджують, розчиняють солі у 50-60 см³ води і відфільтровують осад графіту або кремнієвої кислоти на фільтр «біла стрічка» та промивають 6-7 разів азотною кислотою, розведеною 1:100. Фільтр із осадом відкидають, а фільтрат випарюють до об'єму 50 см³.

Якщо масова частка марганцю становить від 0,005 % до 0,1 % розчин переносять у конічну колбу місткістю 100 см³ і продовжують аналізування розчину всієї наважки проби. Якщо проба містить від 0,1 % до 1,0 % марганцю, розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, у разі вмісту марганцю в пробі від 1,0 % до 10 % , розчин переносять у мірну колбу 200 см³, доливають водою до позначки, перемішують і відбирають аліквотну частину, як зазначено в таблиці 4 у конічну колбу місткістю (100-200) см³.

У колбу додають 6 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 2 см³ ортофосфорної кислоти і 0,3 г періодату калію. Розчин розводять водою до 80 см³, нагрівають до кипіння, кип'ятять 1 хв і залишають на водяній бані за температури приблизно

90 °С протягом 40–50 хв. Потім розчин охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою, що не містить відновників, і перемішують.

Оптичну густина розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 545 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвиль від 530 нм до 545 нм.

Як розчин порівняння використовують частину забарвленого розчину кожної наважки проби, що залишилася, в якій відновлюють марганцеву кислоту додаванням кількох крапель розчину азотистокислового натрію.

Одночасно з аналізуванням проби проводять контрольний дослід. Значення оптичної густини контрольного дослідження віднімають від значення оптичної густини розчину аналізованої проби.

Результати аналізу розраховують за градувальним графіком.

6.3.2 Побудова градувального графіка

6.3.2.1 Побудова градувального графіка для визначення масової частки марганцю від 0,005 % до 0,10 %.

У сім стаканів місткістю від 250 см³ до 300 см³ вносять по (1,0 -2,0) г карбонільного заліза, в залежності від наважки аналізованої проби, додають по (30-50) см³ суміші сірчаної та фосфорної кислот і повільно нагрівають до розчинення заліза, потім обережно додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання і випарюють до парів сірчаної кислоти та охолоджують. Стінки стакану обмивають водою і знову випарюють розчин до парів сірчаної кислоти. Вміст стакану охолоджують, розчиняють солі у 50-60 см³ води та переносять у сім конічних колб місткістю 100 см³.

У сім стаканів послідовно додають 0,5; 1; 2; 4; 5; 6; 7 см³ стандартного розчину марганцю Б, що відповідає 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 мг марганцю. До розчинів у колбах доливають води до 60 см³, додають 6 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 2 см³ ортофосфорної кислоти і 0,3 г перйодату калію. Розчини розводять водою до 80 см³, нагрівають до кипіння, кип'ятять 1 хв і залишають на водяній бані за температури приблизно 90 °С від 40 хв до 50 хв. Розчини охолоджу-

ють, переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, попередньо промиту водою, що не містить відновників, доливають цією водою до позначки і перемішують.

Оптичну густину розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 545 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжини хвиль від 530 нм до 545 нм. Як розчин порівняння використовують розчин заліза, який не містить стандартного розчину марганцю.

За отриманими значеннями оптичної густини та відповідними до них значеннями маси марганцю будують градувальний графік. Допустимо будувати градувальний графік у координатах оптична густина – масова частка марганцю

6.3.2.2 Побудова градувального графіка для визначення масової частки марганцю від 0,1 % до 10,0 %

У стакан місткістю 250 см³ вносять наважку 2,5 г карбонільного заліза, додають 50 см³ суміші кислот і повільно нагрівають до розчинення наважки, потім обережно додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання і випарюють до парів сірчаної кислоти та охолоджують. Стінки стакану обмивають водою і знову випарюють розчин до парів сірчаної кислоти. Вміст стакану охолоджують, розчиняють солі у 50-60 см³ води та переносять у мірну колбу місткістю 250 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

У вісім конічних колб місткістю 100 см³ вносять по 10 см³ отриманого розчину заліза, у сім з них послідовно додають 0,5; 1; 2; 4; 5; 6; 7 см³ стандартного розчину марганцю Б, що відповідає 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7 мг марганцю. У восьмій колбі проводять контрольний дослід на вміст марганцю у реактивах.

До розчинів у колбах доливають води до 60 см³, додають 6 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 2 см³ ортофосфорної кислоти і 0,3 г перйодату калію. Далі аналізують, як зазначено в 6.3.2.1

6.4 Опрацювання результатів

6.4.1 Масову частку марганцю (X_3) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_3 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (5)$$

де m_1 - маса марганцю, визначена за градувальним графіком, г;

m - маса наважки проби, або наважка проби, яка відповідає аліквотній частині розчину, г.

7 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,01 % ДО 5,0 %

7.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінення вільними атомами марганцю, що утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'я повітря – ацетилен або ацетилен – оксид азоту (II) за довжини хвилі 279,5 нм або 403,0 нм.

Наважку проби розчиняють у суміші соляної та азотної кислот, випарюють розчин насухо і сухий залишок розчиняють у соляній кислоті. Отриманий розчин використовують для визначення марганцю методом атомної абсорбції.

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Атомно - абсорбційний полуменевий спектрофотометр – згідно з чинною НД.

Лампа з порожнистим катодом для визначення марганцю – згідно з чинною НД.

Ацетилен – згідно з чинною НД.

Компресор, що забезпечує подавання стисненого повітря, або **балон із стисненим повітрям** – згідно з чинною НД.

Балон із оксидом азоту (II) – згідно з чинною НД.

Кислота соляна - згідно з чинною НД.

Кислота азотна – згідно з чинною НД.

Залізо карбонільне радіотехнічне – згідно з чинною НД.

Марганець металевий марки Мр 00 – згідно з чинною НД.

Стандартні розчини солянокислого марганцю

Розчин А: 1 г металевого марганцю розчиняють, нагріваючи, у 20 см³ соляної кислоти, обережно краплями додають від 1 см³ до 2 см³ азотної кислоти і кип'ятять до видалення оксидів азоту. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 дм³, охолоджують, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,001 г марганцю.

Розчин Б: 10 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,0001 г марганцю.

7.3 Підготування до аналізу

Прилад готують до аналізу відповідно до інструкції. Настроюють спектрофотометр на резонансну лінію 279,5 нм або 403,0 нм, залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 5. Після вмикання подавання газу та запалювання пальника розпилюють воду і встановлюють нульове показання приладу.

7.4 Аналізування

7.4.1 Наважку сталі або чавуну, залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 7, вносять у стакан місткістю 100 см³ і розчиняють у суміші 10 см³ соляної і 3 см³ -5 см³ азотної кислот під час нагрівання. Вміст стакана випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють у 4 см³ соляної кислоти, додають 40 см³ води і нагрівають до розчинення солей. Охолоджений розчин переводять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають до позначки водою і перемішують. Частину розчину фільтрують через сухий фільтр «біла стрічка» у конічну колбу, обмивши її першими порціями фільтрату.

Таблиця 7

Масова частка марганцю, %	Маса наважки, г	Аналітична лінія, нм
Від 0,01 до 0,05 включ.	1,0	279,5
Понад 0,05 « 0,10 «	0,5	279,5
« 0,1 « 0,2 «	0,2	279,5
« 0,2 « 0,5 «	0,1	279,5
« 0,5 « 2,0 «	0,2	403,0
« 2,0 « 5,0 «	0,1	403,0

Через усе аналізування проводять контрольний дослід.

Для підготування контрольного розчину в мірну колбу місткістю 100 см³ вносять 4 см³ соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Контрольний і аналізований розчини розпилюють у порядку зростання абсорбції до отримання стабільних показань для кожного розчину. Перед розпилен-

ням аналізованого розчину розпилюють воду для промивання системи та перевірення нульової точки.

Масу марганцю знаходять за градуювальним графіком.

7.5 Побудова градуювальних графіків

7.5.1 Побудова градуювального графіка для масової частки марганцю від 0,1 % до 0,5 %.

У шість мірних колб місткістю 100 см^3 послідовно вміщують 1; 2; 3; 4; 5 і 6 см^3 стандартного розчину Б солянокислого марганцю, що відповідає $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $6 \cdot 10^{-4}$ г марганцю. Додають по 4 см^3 соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Для приготування контрольного розчину у сьому мірну колбу місткістю 100 см^3 вміщують 4 см^3 соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують. Настроюють прилад на резонансну лінію 279,5 нм.

Розчини розпилюють у порядку зростання абсорбції, починаючи з контрольного розчину. Перед розпиленням кожного розчину розпилюють воду. Від середнього значення оптичної густини кожного розчину віднімають середнє значення оптичної густини контрольного розчину.

За отриманими значеннями оптичної густини та відповідними до них значеннями маси марганцю будують градуювальний графік

7.5.2 Побудова градуювального графіка для масової частки марганцю від 0,5 % до 5,0 %.

У шість мірних колб місткістю 100 см^3 послідовно вміщують 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 і 6,0 см^3 стандартного розчину А, що відповідає $1 \cdot 10^{-3}$; $2 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-3}$ і $6 \cdot 10^{-3}$ г марганцю. Додають по 4 см^3 соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Для підготування контрольного розчину у сьому мірну колбу місткістю 100 см^3 вносять 4 см^3 соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують. Настроюють прилад на резонансну лінію 403,0 нм.

Далі діють, як зазначено у 7.5.1.

7.5.3 Побудова градувального графіка для масової частки марганцю від 0,01 % до 0,1 %.

У шість стаканів місткістю 250 см³ вносять по 0,2 г карбонільного заліза, додають 10 см³ соляної та 3-5 см³ азотної кислот і повільно нагрівають до розчинення наважки. Розчини випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють у 4 см³ соляної кислоти, додають (20-30) см³ води, охолоджують і переводять у мірні колби місткістю 100 см³. У п'ять мірних колб послідовно вміщують 1,0; 2,0; 4,0; 5,0 і 6,0 см³ стандартного розчину Б, що відповідає 1·10⁻⁴; 2·10⁻⁴; 4·10⁻⁴; 5·10⁻⁴; 6·10⁻⁴ г марганцю. Додають по 4 см³ соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Для підготування контрольного розчину у шосту мірну колбу вносять 4 см³ соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують. Настроюють прилад на резонансну лінію 279,5 нм.

Далі діють, як зазначено у 7.5.1.

7.6 Опрацювання результатів

7.6.1 Обчислюють середнє значення оптичної густини контрольного розчину та віднімають його від середнього значення оптичної густини аналізованих розчинів.

За градувальним графіком визначають масу марганцю в аналізованому розчині у грамах.

7.6.2 Масову частку марганцю (X_4) у відсотках обчислюють за формулою:

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m} \quad (6)$$

де m_1 - маса марганцю, знайдена за градувальним графіком, г;

m - маса наважки проби, г.

8 НОРМИ ТОЧНОСТІ

8.1 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки марганцю наведено у таблиці 8.

Таблиця 8

У відсотках

Масова частка марганцю	Границя допустимої похибки результатів аналізу, Δ	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізу, одержаних у різних умовах, D_2	двох паралельних визначень, d_2	трьох паралельних визначень, d_3	результатів аналізу стандартного зразка від атестованого значення, δ
Від 0,005 до 0,01 включ.	0,0024	0,0030	0,0025	0,0030	0,0016
Понад 0,01 « 0,02 «	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
« 0,02 « 0,05 «	0,004	0,005	0,004	0,005	0,003
« 0,05 « 0,10 «	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
« 0,1 « 0,2 «	0,012	0,015	0,012	0,015	0,008
« 0,2 « 0,5 «	0,019	0,024	0,020	0,024	0,012
« 0,5 « 1,0 «	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02
« 1,0 « 2,0 «	0,04	0,05	0,04	0,05	0,02
« 2,0 « 5,0 «	0,06	0,07	0,06	0,08	0,04
« 5,0 « 10,0 «	0,08	0,10	0,09	0,10	0,05
« 10,0 « 20,0 «	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
« 20,0 « 40,0 «	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2

9 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

9.1 До роботи з обладнанням допускають осіб, які вивчили методику виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування і правила експлуатування електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і яких допущено до роботи у встановленому на підприємстві (організації) порядку.

10 ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ

10.1 Під час аналізування треба дотримуватися вимог безпеки, викладених в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблених згідно з ДСТУ 7237 та чинними нормативними документами.

10.2 Треба особливо обережно працювати з органічними розчинами. Необхідно пам'ятати, що пари органічних розчинників токсичні та вибухонебезпечні.

10.3 Особливо важливо пам'ятати про вибухонебезпечність парів хлорної кислоти у присутності аміаку, оксидів азоту і органічних речовин.

10.4 Під час вимірювання на атомно-абсорбційному спектрофотометрі обов'язково треба враховувати:

- вибухонебезпечність ацетилену;
- необхідність захисту очей оператора від ультрафіолетового випромінювання кольоровим склом;
- заповнення гідрозатвора водою.

Після закінчення роботи треба ретельно промити систему пальника водою, оскільки забруднений солями пальник може спричинити проскакування полум'я всередину пальника.

УКНД 77.080.01

Ключові слова: чавун, сталь, марганець, метод, атомно-абсорбційний, титриметричний, потенціометричний, фотометричний, розчин, наважка, градуювальник графік.

Генеральний директор
УкрДНТЦ «Енергосталь»

Д.В. Сталінський

Керівник розробки,
завідувач відділу екологічного моніторингу, стандартизації, метрології та якості НДІ «Енергосталь»,

С.В. Спіріна

Відповідальний виконавець,
провідний науковий співробітник
НДІ «Енергосталь»

Н.М. Гриценко