

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения марганца

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of manganese determination

ОКСТУ 0809

ГОСТ

12348—78*

[СТ СЭВ 486—77]

Взамен
ГОСТ 12348—66,
кроме общих указаний

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения марганца (при массовой доле марганца от 0,05 до 10,0%), атомно-абсорбционный метод определения марганца (при массовой доле от 0,1 до 5,0%), титриметрический метод определения марганца (при массовой доле от 0,5 до 10,0%) и потенциометрический метод определения марганца (при массовой доле от 5,00 до 40,0%).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 486—77.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа—по ГОСТ 20560—81.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА [0,05—10,0%]

2.1. Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) при концентрации его в растворе в пределах 0,001—0,012 мг/мл в сернокислой среде (1,0—3,5 н.) йоднокислым калием до марганцовой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора при длине волны 545 нм.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

* Переиздание март 1986 г. с Изменениями № 1, 2,
утвержденными в августе 1980 г., августе 1984 г. (ИУС 11-80; 11-84)

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84 и разбавленная 1:1, 1:100.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или по ГОСТ 14262—78 и разбавленная 1:4.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

Смесь серной и ортофосфорной 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, 5%-ный раствор: 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, 30%-ный раствор.

Железо карбонильное особо чистое.

Марганец сернокислый, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 0,5754 г марганцовокислого калия, перекристаллизованного и высушенного на воздухе, помещают в стакан вместимостью 300 см³, прибавляют 20 см³ серной кислоты 1:4 и осторожно, по каплям, при перемешивании, приливают перекись водорода или соляную кислоту до обесцвечивания раствора. Раствор выпаривают до начала кристаллизации. Остаток растворяют в 20—30 см³ воды, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора А содержит 0,0002 г марганца.

Раствор Б. 100 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 200 см³, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,0001 г марганца.

Вода, не содержащая восстановителей. В колбу вместимостью 1,5—2 дм³ наливают 1 дм³ воды, приливают 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, подготовленных для фотометрирования.

2.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли марганца (табл. 1) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 30 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 5—10 мин. Затем осторожно приливают 10 см³ азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

Если карбиды не разложились, то, сняв и обмыв стекло, раствор выпаривают до паров серной кислоты, осторожно, по стенке

воряют соли, добавляют 5 см³ раствора мочевины и охлаждают.

К раствору прибавляют раствор аммиака по каплям до появления красно-бурой окраски. Если появится осадок гидроокисей металлов, то его растворяют, прибавляя по каплям серную кислоту 1:10. Затем к раствору приливают 150 см³ насыщенного раствора пиррофосфорнокислого натрия или раствора пиррофосфорнокислого калия и устанавливают рН среды около 7 по универсальной индикаторной бумаге, прибавляя, если необходимо, по каплям серную кислоту 1:10 или раствор аммиака 1:1.

В стакан с испытуемым раствором помещают электроды, включают магнитную мешалку, перемешивают раствор 0,5—1 мин и, не выключая мешалку, титруют марганец раствором марганцовокислого калия. Вначале раствор марганцовокислого калия приливают быстро, а вблизи точки эквивалентности — по каплям, записывая объем раствора в бюретке и показания прибора после прибавления каждой капли. Объем раствора марганцовокислого калия, затраченный на титрование до максимального изменения показаний прибора, принимают за объем, пошедший на титрование.

После каждого титрования электроды промывают серной кислотой 1:10 и водой. По окончании работы электроды оставляют погруженными в стакан с водой.

4.4. Обработка результатов

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, мл;

T —массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, выраженная в граммах марганца;

m —масса навески стали, г.

4.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 5

Таблица 5

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 5,00 до 10,00	0,10
Св. 10,00 » 20,00	0,20
» 20,00 » 40,00	0,30

5. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА (0,10—5,00%)

5.1 Сущность метода

Метод основан на измерении степени поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в результате распыления анализируемого раствора в пламени воздуха-ацетилен.

Навеску образца растворяют в смеси соляной и азотной кислот, выпаривают раствор досуха и сухой остаток растворяют в соляной кислоте. После соответствующего разбавления часть раствора используют для определения марганца атомно-абсорбционным методом.

5.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Атомно-абсорбционный пламенный спектрофотометр.

Лампа с полым катодом для определения марганца.

Ацетилен по ГОСТ 5457—75.

Компрессор, обеспечивающий подачу сжатого воздуха, или баллон со сжатым воздухом.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Марганец металлический марки Мр 00 по ГОСТ 6008—82.

Марганец солянокислый, стандартные растворы А и Б.

Раствор А. 1 г металлического марганца растворяют при нагревании в 20 см³ соляной кислоты, осторожно, по каплям, прибавляют 1—2 см³ азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, охлаждают, доливают водой до метки и перемешивают.

1 мл стандартного раствора А содержит 1 мг марганца.

Раствор Б. 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора Б содержит 0,1 мг марганца.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.3. Подготовка прибора

Подготовку прибора производят в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Настраивают спектрофотометр на резонансную линию 279,5 нм или 403,0 нм в зависимости от содержания марганца в образце (табл. 6). После включения подачи газа и зажигания горелки распыляют воду и устанавливают нуль прибора.

5.4. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли марганца (табл. 6) помещают в стакан вместимостью 100 см³ и растворяют в смеси 10 см³ соляной и 3—5 см³ азотной кислот. Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют че-

Массовая доля марганца, %	Масса навески, г (для разбавления 100 см ³)	Аналитическая линия, нм
От 0,1 до 0,2	0,2	279,5
Св. 0,2 » 0,5	0,1	279,5
» 0,5 » 2,0	0,2	403,0
» 2,0 » 5,0	0,1	403,0

рез сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата.

Через весь ход анализа проводят контрольный опыт.

Распыляют раствор контрольного опыта и раствор пробы до получения стабильных результатов для каждого раствора.

Перед распылением каждого раствора распыляют воду до получения нулевого показания прибора.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

5.5. Построение градуировочных графиков

5.5.1. *Построение градуировочного графика для массовой доли марганца от 0,1 до 0,5 %*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 2, 4, 6, 8 и 10 см³ стандартного раствора В солянокислого марганца, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 и 1 мг марганца. Прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 279,5 нм.

Растворы распыляют в порядке увеличения абсорбции, начиная с нулевого раствора. Перед распылением каждого раствора распыляют воду.

Из среднего значения оптической плотности каждого раствора вычитают среднее значение оптической плотности нулевого раствора.

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

5.5.2. *Построение градуировочного графика для массовой доли марганца от 0,5 до 5,00 %*

В мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают 1, 2, 3, 4 и 5 см³ стандартного раствора А, что соответствует 1, 2, 3, 4, и 5 мг марганца, прибавляют по 4 см³ соляной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают. Для приготовления нулевого раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 4 см³ соляной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают.

Настраивают прибор на резонансную линию 403,0 нм.

Далее поступают, как указано в п. 5.5.1.

5.6. Обработка результатов

Подсчитывают среднее значение оптической плотности контрольного раствора и вычитают это значение из среднего значения оптической плотности испытуемых растворов.

По градуировочному графику находят массу марганца в миллиграммах в испытуемом растворе.

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

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

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

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

5.6.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл.2.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

**Изменение № 3 ГОСТ 12348—78 Стали легированные и высоколегированные.
Методы определения марганца**

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 09.10.89 № 3042

Дата введения 01.01.90

Под обозначением стандарта на обложке и первой странице заменить обозначение: **СТ СЭВ 486—77** на **СТ СЭВ 486—88**, дополнить обозначением: **ИСО 629—82**.

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт устанавливает методы определения марганца:

фотометрический при массовой доле марганца от 0,005 до 10,0 %;
титриметрический (арсенитно-нитритный) при массовой доле марганца от 0,30 до 10,0 %;

потенциометрический при массовой доле марганца от 4,0 до 40,0 %;
атомно-абсорбционный при массовой доле марганца от 0,01 до 5,0 %»;

второй абзац. Заменить обозначение: **СТ СЭВ 486—77** на **СТ СЭВ 486—88**, дополнить обозначением: **ИСО 629—82**.

Раздел 2. Наименование. Заменить значение: (0,05- 10,0 %) на (0,005—10,0 %).

Пункт 2.1. Заменить значение: 545 нм на 535—545 нм.

Пункт 2.2. Седьмой абзац. Заменить слова: «Калий йоднокислый» на «Калий или натрий йоднокислый»;

дополнить абзацами (перед последним): «Раствор В: 50 см³ раствора Б переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца.

Раствор В готовят перед применением».

Пункт 2.3. Таблица 1. Головка. Исключить слова: «(при разбавлении 250 см³)»;

(Продолжение см. с. 104)

перед массовой долей марганца «От 0,05 до 0,5» дополнить массовой долей марганца, ‰ — «От 0,005 до 0,05» с соответствующими массой навески, г — 2 и аликвотной части, см³ — 40;

четвертый абзац после слов «собирая фильтрат и промывную жидкость в мерную колбу вместимостью 250 см³» дополнить словами: «при массовой доле марганца свыше 0,05 ‰ или в мерную колбу вместимостью 100 см³ при массовой доле марганца от 0,005 до 0,05 ‰».

Пункт 2.3.1 дополнить абзацем (перед первым): «При массовой доле марганца свыше 0,05 ‰»;

дополнить абзацами (после третьего): «При массовой доле марганца от 0,005 до 0,05 ‰ в семь стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 2 г карбонильного железа, приливают по 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. Раствор окисляют, прибавляя по каплям азотную кислоту, кипятят до удаления окислов азота и охлаждают. Растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

В семь колб вместимостью 250 см³ помещают по 40 см³ полученного раствора железа и в шесть из них добавляют 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 и 20,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,02; 0,04; 0,10; 0,20 и 0,40 мг марганца.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 5 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ йоднокислого калия. Растворы нагревают до кипения, кипятят 1—2 мин и оставляют на 40—50 мин при температуре 90 °С. Раствор в седьмой колбе используют для проведения контрольного опыта и в качестве раствора сравнения».

Пункт 2.4.2. Таблицу 2 дополнить значениями (перед массовой долей марганца «От 0,05 до 0,15»):

(Продолжение см. с. 105)

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,005 до 0,01	0,003
Св. 0,01 » 0,05	0,005

Раздел 4. Наименование. Заменить значение: (5,00—40,0 %) на (4,0—40,0 %);

Пункт 4.4.2. Таблица 5. Заменить значение: 5,00 на 4,0.

Раздел 5. Наименование. Заменить значение: (0,10—5,00 %) на (0,01—5,0 %).

Пункт 5.1. Первый абзац дополнить словами: «или ацетилен-закись азота».

Пункт 5.2 дополнить абзацем (после третьего): «Баллон с закисью азота»;
дополнить абзацем (после шестого): «Железо карбонильное особой чистоты»;

(Продолжение см. с. 106)

дополнить абзацами: «Раствор В: 20 см³ стандартного раствора Б помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ стандартного раствора В содержит 0,02 мг марганца»

Пункт 5.5 дополнить пунктом — 5.5.3: «5.5.3. Построение градуировочного графика для массовой доли марганца от 0,01 до 0,1 %.

В шесть стаканов вместимостью 250—300 см³ помещают по 0,2 г железа и растворяют в 10 см³ соляной и 3—5 см³ азотной кислот. Растворы выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 4 см³ соляной кислоты и растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³. В пять мерных колб прибавляют 1,0; 2,0; 4,0; 6,0 и 10,0 см³ стандартного раствора В, что соответствует 0,02; 0,04; 0,08; 0,12 и 0,20 мг марганца, доливают до метки водой и перемешивают. Далее поступают как указано в п. 5.5.1.

В качестве нулевого раствора используют раствор в шестой колбе, не содержащий марганец».

(ИУС № 1 1990 г.)

Таблица 1

Массовая доля марганца %	Масса навески сплава, г	Аликвотная часть, см ³ (при разбавлении 250 см ³)
От 0,05 до 0,5	1	50
Св. 0,5 » 2	0,5	25
» 2 » 5	0,25	20
» 5 » 10	0,1	20

стакана, прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают до паров серной кислоты.

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

Содержимое стакана охлаждают, растворяют соли в 50—60 см³ воды и отфильтровывают осадок кремниевой кислоты на фильтр «белая лента», собирая фильтрат и промывную жидкость в мерную колбу вместимостью 250 см³. Стакан и осадок на фильтре промывают 3—5 раз азотной кислотой 1:100. Фильтр с осадком отбрасывают. Содержимое колбы охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают.

Аликвотную часть (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.

Содержимое колбы нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют на водяной бане при температуре приблизительно 90°C в течение 40—50 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают.

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 слоя 20 мм.

Для приготовления раствора сравнения аликвотную часть раствора помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают воду приблизительно до 70 см³, 2—3 капли соляной кислоты, нагревают до кипения, кипятят 2—3 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Массу марганца в миллиграммах находят по градуировочному графику с учетом поправки контрольного опыта.

2.2.; 2.3. (Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3.1. Построение градуировочного графика

2 г карбонильного железа помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и нагревают до растворения железа. 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 В сернистого марганца, что соответствует 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 мг марганца. В восьмой колбе проводят контрольный опыт на содержание марганца в реактивах.

Раствор в каждой колбе доливают водой приблизительно до 50 см³, прибавляют по 25 см³ смеси серной и ортофосфорной кислот и по 10 см³ раствора йоднокислого калия. Содержимое колб нагревают до кипения, кипятят 1 мин и оставляют стоять при температуре приблизительно 90°C в течение 40—50 мин.

Растворы охлаждают, переносят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при длине волны 545 нм или на фотозлектроколориметре со светофильтром, имеющим область пропускания в интервале длин волн 530—550 нм, в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм. В качестве раствора сравнения используют раствор контрольного анализа.

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

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

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 стали, соответствующая фотометрируемой aliquотной части раствора, мг;

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

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,05 до 0,15	0,01
Св. 0,15 » 0,40	0,02
» 0,40 » 0,80	0,03
» 0,80 » 2,00	0,05
» 2,00 » 5,00	0,08
» 5,00 » 10,00	0,10

3. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА (0,3—10%) В СТАЛЯХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ КОБАЛЬТА

3.1. Определение марганца в сталях, содержащих до 1% хрома

3.1.1. Сущность метода

Метод основан на окислении ионов марганца (II) надсерно-кислым аммонием до марганцевой кислоты в кислой среде в присутствии азотнокислого серебра. Ионы MnO_4 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 приливают 260 см³ азотной кислоты.

Индикатор универсальный, бумага.

Аммоний надсернокислый (персульфат аммоний) по ГОСТ 20478—75, 20%-ный раствор.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277—75, 0,5%-ный раствор.

Натрий хлористый по ГОСТ 4233—77, 0,2%-ный раствор.

Мышьяковистый ангидрид по ГОСТ 1973—77.

Натрий мышьяковистокислый орто (Na_2AsO_5).

Натрий двууглекислый по ГОСТ 4201—79.

Натрия гидрат окиси по ГОСТ 4328—77, 15%-ный раствор.

Натрий азотистокислый 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 15%-ного раствора гидроокиси натрия, растворяют при умеренном нагревании, разбавляют водой до 120—130 см³ и охлаждают. Затем к раствору приливают серную кислоту 1:4 до pH 7 по универсальному индикатору и еще 2—3 см³. Добавляют двууглекислый натрий до pH 7 по универсальному ин-

дикатору. В полученном растворе растворяют 0,85 г азотистокислого натрия, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1 дм³, добавляют воду до метки и перемешивают.

Допускается приготовление стандартного раствора из мышьяковистокислого натрия орто, 2,91 г мышьяковистокислого натрия орто помещают в стакан вместимостью 400—600 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 расчете навески, необходимой для приготовления стандартного раствора.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия устанавливают по стандартному образцу стали, близкому по составу и содержанию марганца к анализируемому образцу, проведенному через все стадии анализа, как указано в п. 3.1.3.

Массовую концентрацию раствора арсенит-нитрита натрия (T), выраженную в граммах марганца, 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.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.1.3. Проведение анализа

Навеску стали в зависимости от массовой доли марганца (табл. 3) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, приливают 40 см³ смеси кислот и растворяют при нагревании. Раствор кипятят до удаления окислов азота, разбавляют водой приблизительно до 150 см³, прибавляют 10 см³ азотнокислого серебра, 10 см³ раствора надсернистого аммония, нагревают до кипения и выдерживают на теплом месте плиты 1 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры, приливают 10 см³ раствора хлористого натрия и сразу же титруют раствором арсенит-нитрита натрия до исчезновения малиновой окраски.

Таблица 3

Массовая доля марганца, %	Масса навески станд., г	Разведение, см ³	Аликвотная часть, см ³
От 0,3 до 1	0,5	—	—
Св. 1 » 2	0,25	—	—
» 2 » 5	0,1	—	—
» 5 » 10	0,1	200	100

(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 —количество раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованное на титрование, мл;

T —массовая концентрация раствора арсенит-нитрита натрия, выраженная в граммах марганца;

m —масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

3.1.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

3.2. *Определение марганца в сталях, содержащих более 1% хрома*3.2.1. *Сущность метода*

Мешающие определению марганца элементы осаждают оксидом цинка, затем в фильтрате после добавления кислоты марганец (II) окисляют надсерническим аммонием в присутствии азотнокислого серебра до марганца (VII) и последний оттитровывают раствором арсенит-нитрита натрия.

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, приливают горячей воды и тщательно растирают пестиком, затем добавляют 250—300 см³ горячей воды и перемешивают.

Оксид цинка, содержащую карбонаты и восстановители, предварительно прокалывают при 800°C.

Остальные реактивы и растворы — по п. 3.1.2.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.2.3. *Проведение анализа*

Навеску стали в зависимости от массовой доли марганца (табл. 4) помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прилива-

Таблица 4

Массовая доля марганца, %	Масса навески стали, г
От 0,3 до 1	1
Св. 1 » 2	0,5
» 2 » 5	0,25
» 5 » 10	0,1

ют 40—50 см³ серной кислоты 1:4 и нагревают до растворения. Прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения вспенивания раствора и избыток 2—3 см³. Раствор выпаривают до появления паров серной кислоты. Если карбиды не разложились, то осторожно прибавляют несколько капель азотной кислоты и снова выпаривают раствор до паров серной кислоты. Раствор охлаждают, стенки колбы обмывают водой и растворяют соли при нагревании.

Если сталь трудно растворяется в серной и азотной кислотах, навеску ее помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, приливают 30 см³ смеси соляной и азотной кислот 3:1 и нагревают до растворения навески. Приливают 10 см³ серной кислоты, выпаривают раствор до появления паров серной кислоты и 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, 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 появления на дне колбы небольшого белого осадка. Содержимое колбы охлаждают, доливают водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться.

Раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. Наполнив колбу до метки, раствор переносят в коническую колбу вместимостью 250—300 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот и заканчивают определение, как указано в п. 3.1.3, начиная со слов: «... прибавляют 10 см³ раствора азотнокислого серебра...».

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2.4. Обработка результатов

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

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

где V —количество раствора арсенит-нитрита натрия, израсходованное на титрование, мл;

T —массовая концентрация раствора арсенит — нитрита натрия, выраженная в граммах марганца;

m —масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, взятой для титрования, г.

3.2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 4а.

Таблица 4а

Массовая доля марганца, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
Св. 0,3 до 0,6	0,03
» 0,6 » 1,0	0,04
» 1,0 » 2,5	0,05
» 2,5 » 4,0	0,08
» 4,0 » 10,0	0,10

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (5,00—40,0%) МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В СТАЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕНЕЕ 0,1% ВАНАДИЯ И МЕНЕЕ 0,5% КОБАЛЬТА

4.1. Сущность метода

Метод основан на реакции окисления марганца (II) до марганца (III) марганцовокислым калием в нейтральной среде (при рН около 7). Железо, хром и другие элементы, мешающие определению марганца, связывают в пирофосфатные комплексы.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Установка для потенциометрического титрования:

пара электродов: индикаторный платиновый электрод и электрод сравнения — каломельный, хлорсеребряный или вольфрамовый;

магнитная мешалка;

милливольтметр постоянного тока или рН-метр, позволяющий четко фиксировать изменение потенциала в точке эквивалентности при титровании с выбранной парой электродов. При необходимости к прибору последовательно подключают переменное сопротивление, которое позволяет производить измерения в пределах шкалы прибора.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 и разбавленная 1:10, 1:19.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80.

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

Мочевина по ГОСТ 6691—77, 5%-ный раствор.

Натрий фосфорнокислый явро по ГОСТ 342—77, насыщенный при комнатной температуре раствор, или калий пирофосфорнокислый 10%-ный раствор.

Индикатор универсальный, бумага.

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

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, стандартный раствор с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³. 15,8 г перекристаллизованного и высушенного при 120°C марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды. К раствору приливают 25 см³ ортофосфорной кислоты и разбавляют водой до 10 дм³. Раствор оставляют стоять на 6 сут в закрытой склянке, затем его декантируют или фильтруют через асбестовый фильтр в склянку из темного стекла.

Массовую концентрацию стандартного раствора марганцовокислого калия устанавливают по щавелевокислоте натрию и выражают в граммах марганца путем соответствующего пересчета. Для этого в коническую колбу вместимостью 500 см³ помещают 200 см³ серной кислоты 1:19, нагревают до 70—75°C и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски.

К содержимому колбы прибавляют 0,1340 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°C.

0,1340 г щавелевокислого натрия соответствует 40 мл 0,01 М раствора марганцовокислого калия. Коэффициент (*f*) пересчета стандартного раствора марганцовокислого калия на 0,04 М раствор вычисляют по формуле

$$f = \frac{40}{V},$$

где *V*—количество раствора марганцовокислого калия, израсходованное на титрование, см³.

При потенциометрическом титровании марганца в присутствии пирофосфат-ионов 1 мл 0,01 М раствора марганцовокислого калия соответствует 0,002197 г марганца.

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

$$T = 0,002197 \cdot f.$$

(Измененная редакция, Изм. № 2).

4.3. Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 30 см³ соляной кислоты 1:1, 5 см³ азотной кислоты и нагревают до растворения навески. Раствор выпаривают до объема приблизительно 3—5 см³, добавляют 50 см³ воды, раст-