

РУДЫ МАРГАНЦЕВЫЕ И КОНЦЕНТРАТЫ**ГОСТ****Метод определения содержания марганца [общего] 22772.2—77**

Manganese ores and concentrates.

Method for the determination of total manganese

Взамен

ГОСТ 12309—66

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 11 ноября 1977 г. № 2625 срок действия установлен

с 01.01.1979 г.
до 01.01.1984 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды и концентраты и устанавливает потенциометрический метод определения массовой доли общего марганца при массовой доле его в руде или концентрате от 15% и выше.

Метод основан на реакции окисления двухвалентного марганца раствором марганцовокислого калия до трехвалентного в нейтральной среде в присутствии пирофосфорнокислого натрия.

Влияние железа, титана, алюминия, хрома и других элементов устраняется связыванием их в растворимые пирофосфатные комплексные соединения.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 22772.0—77.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

2.1. Для проведения анализа применяют:
весы аналитические с разновесами;
печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100°C;
рН-метр;
потенциометрическую установку для титрования;
мочевину по ГОСТ 6691—77;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—63 и раствор концентрации 50 г/л;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

ацетон по ГОСТ 2603—71;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—67;

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

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67 и разбавленную 1:1 и 1:4;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—73;

кислоту хлорную плотностью 1,51 г/см³;

натрий пиррофосфорнокислый по ГОСТ 342—77, раствор концентрации 120 г/л. Раствор готовят за 24 ч до применения;

бромтимоловый синий (индикатор) водный раствор концентрации 0,4 г/л;

бумагу индикаторную универсальную;

марганец шавелевокислый;

марганец электролитический по ГОСТ 6008—75, степень чистоты не менее 99,95%: 10 г электролитического марганца помещают в стакан вместимостью 400 мл, обрабатывают в течение нескольких минут поверхностный слой смесью 50 мл воды и 5 мл азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Марганец промывают шесть раз водой, затем ацетоном и высушивают при 100°C в течение 10 мин;

марганец электролитический, раствор концентрации 1 г/л, приготовленный следующим образом: 1 г электролитического марганца помещают в стакан вместимостью 400 мл, приливают 20 мл серной кислоты, разбавленной 1:1, и около 100 мл воды. Раствор кипятят несколько минут, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 мл, доливают водой до метки и перемешивают. 1 мл раствора содержит 0,001 г марганца;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, степень чистоты не менее 99,5%, перекристаллизованный следующим образом: 250 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 1000 мл и приливают 800 мл воды, нагретой до 90°C. Раствор фильтруют под разрежением через тигли с фильтрующей стеклянной пластинкой № 3. Отфильтрованный раствор быстро охлаждают в ледяной воде до 10°C при энергичном перемешивании и дают мелкокристаллическому осадку отстояться. Затем раствор сливают, переносят кристаллическую массу в тигель с фильтрующей стеклянной пластинкой № 3 и отсасывают. Перекристаллизацию повторяют еще раз. Полученную кристаллическую массу переносят на стекло или в широкую фарфоровую чашку и сушат на воздухе в защищенном от света месте, предохраняя от пыли. Когда кристаллическая масса при раздавливании стеклянной палочкой перестает слипаться, ее высушивают при 80—100°C в течение 2—3 ч в сушильном шкафу. Затем переносят в банку из

темного стекла с притертой пробкой. Очищенный таким образом марганцовокислый калий совершенно негигроскопичен;

титрованные растворы марганцовокислого калия:

раствор А концентрации 1,8 г/л, приготовленный следующим образом: 1,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 л воды и оставляют на 6 сут. Затем сливают через сифон в склянку из темного стекла;

раствор В, концентрации 0,8 г/л, приготовленный следующим образом: 0,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 л воды и оставляют на 6 сут. Затем сливают через сифон в склянку из темного стекла.

Титр марганцовокислого калия по электролитическому марганцу устанавливают следующим образом: отбирают аликвотную часть раствора электролитического марганца объемом 100 мл (для установки титра раствора А) или 25 мл (для установки титра раствора В) в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пирофосфорнокислого натрия. Добавлением разбавленной 1:4 соляной кислоты или раствора углекислого натрия устанавливают рН раствора, равную 7 (контролируют по рН-метру, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему). Раствор доливают водой до объема 200 мл и титруют соответствующим раствором марганцовокислого калия на потенциометрической установке с парой электродов: платина — насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый, платина-платиновый до максимального скачка потенциала. Титр раствора марганцовокислого калия (T) в граммах на миллилитр раствора вычисляют по формуле

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

где m — масса навески марганца, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора электролитического марганца, мл;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, мл.

Титр по марганцовокислому калию для труднорастворимых руд устанавливают следующим образом: навеску перекристаллизованного марганцовокислого калия массой 0,4 г помещают в стакан вместимостью 250—300 мл, приливают 30—40 мл воды и тщательно перемешивают. К раствору приливают 20 мл соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают. По окончании реакции стекло обмывают водой над стаканом, раствор охлаждают, приливают 1—2 мл азотной кислоты, 10 мл хлор-

ной кислоты и выпаривают до появления обильных паров хлорной кислоты.

Раствор охлаждают, приливают 20 мл соляной кислоты, разбавленной 1:4, нагревают до просветления и исчезновения розовой окраски раствора, затем охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора объемом 25 мл и приливают при непрерывном перемешивании в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пирофосфорнокислого натрия. Добавлением разбавленной 1:4 соляной кислоты или раствора углекислого натрия устанавливают рН раствора, равную 7 (контролируют по рН-метру, по универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему). Раствор доливают водой до объема 200 мл и титруют раствором марганцовокислого калия (раствор Б) на потенциметрической установке с парой электродов: платина-насыщенный каломельный, платина-вольфрамовый или платина-платиновый до скачка потенциала.

Титр раствора марганцовокислого калия (T) в граммах на миллилитр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0,3476}{V - V_1},$$

где m — масса навески марганцовокислого калия, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование марганца, мл;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, мл;

0,3476 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на марганец.

Титр по марганцовокислому калию для легкорастворимых руд устанавливают следующим образом: навеску перекристаллизованного марганцовокислого калия массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 200 мл, приливают 20—25 мл воды и перемешивают. Затем приливают 10 мл соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают. По окончании реакции стекло обмывают водой над стаканом, к раствору приливают несколько капель азотной кислоты и раствор выпаривают досуха. К сухому раствору приливают 5 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты и снова раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты и прибавляют 10—15 мл воды. Полученный раствор переносят в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пирофосфорнокислого натрия и 0,5 г мочевины. Затем титруют раствором марганцовокислого калия (раствор А), как указано для труднорастворимых руд.

Титр марганцовокислого калия по щавелевокислomu марганцу устанавливают следующим образом: навеску щавелевокислого марганца массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 20 мл соляной кислоты и 2 мл азотной кислоты, растворяют при нагревании и выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 мл соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 40 мл разбавленной 1:4 соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора объемом 25 мл (для установки титра раствора Б) или объемом 100 мл (для установки титра раствора А) в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пиррофосфорнокислого натрия, прибавляют 0,5 г мочевины и титруют на потенциометрической установке, как указано выше.

Титр раствора марганцовокислого калия (T) в граммах на миллилитр раствора вычисляют по формуле

$$T = \frac{m \cdot 0,30694}{V - V_1},$$

где m — масса навески щавелевокислого марганца, соответствующая аликвотной части раствора, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование щавелевокислого марганца, мл;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, мл;

0,30694 — коэффициент пересчета щавелевокислого марганца на марганец.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Для труднорастворимых руд и концентратов

3.1.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают в стакан вместимостью 250—300 мл, смачивают несколькими каплями воды, прибавляют 20 мл соляной кислоты, 1—2 мл азотной кислоты, нагревают раствор до удаления окислов азота и охлаждают. Приливают 10 мл хлорной кислоты и нагревают сначала умеренно, затем усиливают нагревание до полного растворения навески и выделения паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, приливают 20 мл соляной кислоты, разбавленной 1:4, и нагревают до растворения солей.

3.1.2. Нерастворимый остаток отфильтровывают на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, и промывают 10—12 раз теплой водой. Фильтрат сохраняют (основной раствор).

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоняют и прокалывают при 500—600°C. Остаток в тигле

смачивают водой, прибавляют 3—4 капли разбавленной 1:1 серной кислоты, 5—6 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают до удаления паров серной кислоты. К остатку добавляют 2 г углекислого натрия и сплавляют при 1000°C в течение 10—15 мин. Тигель с плавом охлаждают, помещают в стакан вместимостью 250 мл, приливают 10 мл соляной кислоты, 30—40 мл воды и нагревают до растворения плава. Тигель удаляют из стакана и обмывают водой. Раствор охлаждают, присоединяют к основному раствору. Объединенный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

3.1.3. Отбирают аликвотную часть раствора 25 мл, помещают при перемешивании в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пиродифосфорнокислого натрия. Полученный раствор должен быть прозрачным. Если образуется осадок, то необходимо брать меньшую аликвотную часть раствора или большее количество пиродифосфорнокислого натрия. Устанавливают pH раствора, равную 7, добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия (контролируют по pH-метру, универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему).

3.1.4. Раствор доливают водой до объема 200 мл и титруют раствором марганцовокислого калия (раствор Б) с помощью потенциометра с парой электродов: платина-платиновым, платина-вольфрамовым или платина-насыщенным каломельным до максимального скачка потенциала.

3.2. Для легкорастворимых руд и концентратов

3.2.1. Навеску руды или концентрата массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 100 мл, смачивают несколькими каплями воды, приливают 5 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты и нагревают при слабом кипении до просветления раствора и перехода темно-бурой окраски раствора в светло-желтую

При необходимости растворение ведут в присутствии 0,2 г фтористого натрия.

К раствору прибавляют несколько капель азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота и выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 2 мл соляной кислоты и вновь раствор выпаривают до влажных солей.

3.2.2. Соли растворяют при нагревании в 2 мл разбавленной 1:1 соляной кислоты, приливают 10—15 мл воды и переносят полученный раствор в стакан вместимостью 400 мл, содержащий 100 мл раствора пиродифосфорнокислого натрия и 0,5 г мочевины. Затем раствор титруют раствором марганцовокислого калия (раствор А), как указано в п. 3.1.4.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

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

где T — титр раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах марганца на миллилитр раствора, г/мл;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование анализируемого раствора, мл;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, мл;
 m — масса навески руды или концентрата в аликвотной части раствора, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли марганца на массовую долю его в сухом материале (см. ГОСТ 22772.0—77).

4.2. Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в таблице.

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %
От 15,0 до 30,0	0,25
Св. 30,0 » 50,0	0,30
» 50,0	0,40

Изменение № 1 ГОСТ 22772.2—77 Руды марганцевые и концентраты Метод определения содержания марганца (общего)

Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.05.88 № 1490

Дата введения 01.01.89

Под наименованием стандарта проставить код: ОКСТУ 0730.

Наименование стандарта. Заменить слова: «и концентраты» на «концентраты и агломераты»; «and concentrates» на «concentrates and agglomerates».

Вводная часть. Первый абзац изложить в новой редакции: «Настоящий стандарт распространяется на марганцевые руды, концентраты и агломераты и устанавливает потенциометрический метод определения марганца (общего) при массовой доле от 10 до 60 %».

По всему тексту стандарта заменить единицы: мл на см³, л на дм³.

Раздел 2. Наименование и пункт 2.1 изложить в новой редакции:

«2. Аппаратура, материалы, реактивы и растворы

2.1. Для проведения анализа применяют:

весы аналитические с разновесами;

печь муфельную с терморегулятором, обеспечивающую температуру нагрева 1000—1100 °С;

pH-метр;

потенциометрическую установку для титрования;

бумагу индикаторную универсальную;

натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79 и раствор концентрации 50 г/дм³;

натрий фтористый по ГОСТ 4463—76;

ацетон по ГОСТ 2603—79;

кислоту азотную по ГОСТ 4461—77;

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

кислоту соляную по ГОСТ 3118—67, разбавленную 1:1 и 1:4;

кислоту фтористоводородную по ГОСТ 10484—78;

кислоту хлорную плотностью 1,51 г/см³;

натрий пиррофосфорнокислый по ГОСТ 342—77, раствор концентрации 120 г/дм³. Раствор готовят за 24 ч до применения;

бромтимоловый синий (индикатор) водный раствор концентрации 0,4 г/дм³;

марганец электролитический по ГОСТ 6008—75, степень чистоты не менее

99,9 %: 10 г электролитического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³, обрабатывают в течение нескольких минут поверхностный слой смесью 50 см³ воды и 5 см³ азотной кислоты до получения блестящей поверхности. Марганец промывают шесть раз водой, затем ацетоном и высушивают при 100 °С в течение 10 мин;

марганец электролитический, раствор концентрации 1 г/дм³, приготовленный следующим образом: 1 г электролитического марганца помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 20 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и около 100 см³ воды. Раствор кипятят несколько минут, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,001 г марганца;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75, степень чистоты не менее 99,5 %, перекристаллизованный следующим образом: 250 г марганцовокислого калия помещают в стакан вместимостью 1000 дм³ и приливают 800 дм³ воды, нагретой до 90 °С. Раствор фильтруют под разрежением через тигли с фильтрующей стеклянной пластинкой № 3. Отфильтрованный раствор быстро охлаждают в ледяной воде до 10 °С при энергичном перемешивании и дают мелкокристаллическому осадку отстояться. Затем раствор сливают, переносят кристаллическую массу в тигель с фильтрующей стеклянной пластинкой № 3 и отсасывают. Перекристаллизацию повторяют еще раз. Полученную кристаллическую массу переносят на стекло или в широкую фарфоровую чашку и сушат на воздухе в защи-

(Продолжение см. с. 56)

щенном от света месте предохраняя от пыли. Когда кристаллическая масса при раздавливании стеклянной палочкой перестает слипаться, ее высушивают при 80—100 °С в течение 2—3 ч в сушильном шкафу. Затем переносят в банку из темного стекла с притертой пробкой. Очищенный таким образом марганцовокислый калий совершенно негигроскопичен;

титрованный раствор марганцовокислого калия 1,8 г/дм³, приготовленный следующим образом: 1,8 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды и оставляют на 6 сут, затем сливают раствор через сифон в склянку из темного стекла.

Массовую концентрацию титрованного раствора марганцовокислого калия по электролитическому марганцу устанавливают следующим образом: отбирают аликвоту раствора электролитического марганца объемом 100 см³ в стакан вместимостью 400—500 см³, содержащий 150 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия. Устанавливают рН раствора равную 7, как указано в п. 3.1.3, и титруют раствором марганцовокислого калия в соответствии с п. 3.1.4.

Массовую концентрацию (С) титрованного раствора марганцовокислого калия в граммах марганца на кубический сантиметр, установленную по электролитическому марганцу, вычисляют по формуле

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

где m — масса навески марганца, соответствующая аликвоте раствора, г;
 V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора электролитического марганца, см³;
 V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Массовую концентрацию титрованного раствора по марганцовокислому калию устанавливают следующим образом: навеску перекристаллизованного марганцовокислого калия массой 0,2 г помещают в стакан вместимостью 200 см³, приливают 20—25 см³ воды и перемешивают. Приливают 10 см³ соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают. По окончании реакции стекло обмывают водой, к раствору приливают несколько капель азотной кислоты и раствор выпаривают досуха.

К сухому остатку приливают 5 см³ соляной кислоты и вновь раствор выпаривают досуха. Обработку сухого остатка соляной кислотой и выпаривание повторяют еще раз. Сухой остаток растворяют в 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, и прибавляют 10—15 см³ воды. Полученный раствор переносят в стакан вместимостью 400 см³, содержащий 150 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия. Устанавливают рН раствора равную 7, как указано в п. 3.1.3, и титруют раствором марганцовокислого калия в соответствии с п. 3.1.4.

Массовую концентрацию (С) титрованного раствора марганцовокислого калия в граммах марганца на кубический сантиметр, установленную по марганцовокислому калию, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 0,3476}{V - V_1},$$

где m — масса навески марганцовокислого калия, г;
 V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование марганца, см³;
 V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;
0,3476 — коэффициент пересчета марганцовокислого калия на марганец.

Массовую концентрацию раствора марганцовокислого калия по стандартному образцу устанавливают следующим образом: берут навеску соответствующего стандартного образца и проводят определение, как указано в п. 3.1 или п. 3.2.

Массовую концентрацию (С) титрованного раствора марганцовокислого ка-

(Продолжение см. с. 57)

в граммах марганца на кубический сантиметр, установленного по стандартному образцу, вычисляют по формуле

$$C = \frac{A \cdot m}{100(V - V_1)}$$

где A — массовая доля марганца в стандартном образце, %;

m — масса навески стандартного образца, г;

V — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование раствора стандартного образца, см³;

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Пункты 3.1, 3.2. Заменить слова: «руд и концентратов» на «материалов».

Пункты 3.1.3, 3.1.4 изложить в новой редакции: «3.1.3. Отбирают аликвоту раствора 100 см³, помещают при перемешивании в стакан вместимостью 400—500 см³, содержащий 150 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия. Устанавливают рН раствора равную 7 добавлением соляной кислоты, разбавленной 1:4, или раствора углекислого натрия (контролируют по рН-метру универсальной индикаторной бумаге или по индикатору бромтимоловому синему).

3.1.4. Полученный раствор титруют раствором марганцовокислого калия с помощью потенциометра с парой электродов: платина-платиновым, платина-вольфрамовым или платина-насыщенным каломельным до максимального скачка потенциала».

Пункт 3.2.1. Первый абзац. Заменить слова: «руды или концентраты» на «пробы»;

четвертый абзац дополнить словами: «выпаривание с соляной кислотой повторяют до просветления раствора».

(Продолжение см. с. 58)

(Продолжение изменения к ГОСТ 22772.2—77)

Пункт 3.2.2 изложить в новой редакции: «3.2.2. Соли растворяют при нагревании в 2 см³ разбавленной 1:1 соляной кислоты, приливают 10—15 см³ воды и добавляют полученный раствор в стакан вместимостью 400—500 см³, содержащий 150 см³ раствора пиррофосфорнокислого натрия. Раствор разбавляют водой примерно до 250 см³ и затем титруют раствором марганцовокислого калия, как указано в п. 3.1.4».

Пункты 4.1, 4.2 изложить в новой редакции: «4.1. Массовую долю марганца ($X_{\text{Мноб.а}}$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{\text{Мноб.а}} = \frac{C(V - V_1)100 \cdot K}{m}$$

где C — массовая концентрация раствора марганцовокислого калия, г/см³;

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

V_1 — объем раствора марганцовокислого калия, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески пробы в аликвотной части раствора, г;

K — коэффициент пересчета массовой доли марганца на массовую долю его в сухом материале (ГОСТ 22772.0—77).

4.2. Допускаемые расхождения между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ указаны в таблице.

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %
От 10 до 20	0,20
Св. 20 до 50	0,3
» 50 » 60	0,4