

к ГОСТ 12697.3—77 Алюминий. Методы определения марганца [см. Издание (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4 в сборник «Алюминий. Методы химического анализа». Издание 2002 г.]

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Первая страница стандарта. Дата введения	18.11.80 № 5881	27.09.77 № 2315

(ИУС № 1 2005 г.)

## МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

АЛЮМИНИЙ  
Методы определения марганцаГОСТ  
12697.3—77Aluminium.  
Methods for determination of manganeseВзамен  
ГОСТ 12699—67  
в части разд. 2МКС 77.120.10  
ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 18.11.80 № 5881 дата введения установлена

01.01.79

Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)

Настоящий стандарт устанавливает методы определения марганца в алюминии: фотометрический при массовой доле от 0,001 до 0,015 % и атомно-абсорбционный при массовой доле от 0,005 до 0,015 %.  
(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).

## 1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 12697.1—77 и ГОСТ 25086—87.  
(Измененная редакция, Изм. № 4).

## А. Фотометрический метод

Сущность метода состоит в окислении марганца в кислой среде до семивалентного состояния с помощью периодата калия или натрия и фотометрировании окраски марганцевой кислоты при  $\lambda = 528$  нм.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

## 2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56М, ФЭК-60, КФК или спектрофотометр типов СФ-16, СФ-26, или аналогичного типа.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104—88\* 2-го класса точности с погрешностью взвешивания 0,0002 г.

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552—80, разбавленная 1 : 1.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328—77, раствор с массовой долей 20 % хранят в полиэтиленовой посуде.

Смесь кислот готовят следующим образом: к 525 см<sup>3</sup> воды приливают при перемешивании 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и 250 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты.

\* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

Издание с Изменениями № 1, 2, 3, 4, утвержденными в ноябре 1981 г., ноябре 1985 г., мае 1987 г., мае 1988 г.  
(ИУС 1—82, 2—86, 8—87, 8—88).

Калий йоднокислый (периодат) или натрий йоднокислый, свежеприготовленный раствор с массовой долей 5 %.

5 г периодата калия или натрия растворяют в воде при нагревании, добавляют 20 см<sup>3</sup> азотной кислоты и доводят объем водой до 100 см<sup>3</sup>.

Вода без восстановителей; готовят следующим образом: к 1000 см<sup>3</sup> дистиллированной воды добавляют 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают до кипения, добавляют несколько кристаллов йоднокислого калия или натрия и кипятят в течение 10 мин.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Растворы марганца стандартные.

Натрий сернистоокислый.

Натрий азотистоокислый по ГОСТ 4197—74, раствор 20 г/дм<sup>3</sup>.

Марганец металлический, предварительно очищают следующим образом: несколько граммов металла помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, добавляют около 80 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и 100 см<sup>3</sup> воды, перемешивают и через несколько минут сливают раствор.

Металл промывают два раза водой, затем ацетоном, сушат в сушильном шкафу при 100 °С в течение 2 мин и охлаждают в эксикаторе.

Раствор А; готовят следующим образом: 0,2877 г марганцовокислого калия растворяют в воде, добавляют 20 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, нагревают, добавляют по каплям раствор пероксида водорода или несколько кристаллов сернистоокислого натрия до обесцвечивания и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. Остаток после охлаждения растворяют в воде и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают или 0,1000 г марганца растворяют в стакане вместимостью 600 см<sup>3</sup> под часовым стеклом в 20 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты с добавлением 100 см<sup>3</sup> воды. Раствор кипятят несколько минут, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 0,1 мг марганца (Mn).

Раствор Б; готовят перед употреблением следующим образом: отбирают пипеткой 50 см<sup>3</sup> раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,01 мг марганца (Mn).

Марганец металлический в виде стружки.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).**

### 3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. Навеску алюминия массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и приливают 20 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия. После окончания бурной реакции обмывают стенки колбы водой и нагревают до растворения навески. К охлажденному раствору добавляют 30 см<sup>3</sup> воды, и, перемешивая, приливают 40 см<sup>3</sup> смеси кислот. Стенки колбы обмывают водой и нагревают до полного растворения гидроксида алюминия и получения прозрачного раствора. К горячему раствору приливают 3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты, нагревают до кипения и прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора периодата калия или натрия, кипятят 5 мин до появления розовой окраски, затем выдерживают 30 мин при температуре, близкой к температуре кипения, поддерживая объем раствора около 50 см<sup>3</sup>.

Окрашенный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, предварительно обмывают водой, не содержащей восстановителей, и разбавляют до метки такой же водой. Раствором сравнения служит вода. Оптическую плотность испытуемого раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или на спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 528 нм. В присутствии окрашенных ионов после измерения оптической плотности раствора марганцевую кислоту разрушают двумя каплями раствора азотистоокислого натрия и повторяют измерение оптической плотности. Разница между двумя полученными значениями соответствует оптической плотности действительной массы марганца в пробе.

Одновременно проводят контрольный опыт, для этого 15 см<sup>3</sup> смеси кислот выпаривают досуха. К остатку приливают небольшое количество горячей воды, 25 см<sup>3</sup> смеси кислот и нагревают. После этого приливают 20 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия, 3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и проводят анализ, как указано выше.

### С. 3 ГОСТ 12697.3—77

Массу марганца определяют по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 3, 4).**

#### 3.2. Построение градуировочного графика

В конические колбы вместимостью по 250 см<sup>3</sup> приливают из микробюретки 0; 1; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 15 и 18 см<sup>3</sup> раствора Б, что соответствует 0; 0,01; 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; 0,10; 0,12; 0,15 и 0,18 мг марганца. В каждую колбу добавляют по 20 см<sup>3</sup> смеси кислот, 3 см<sup>3</sup> ортофосфорной кислоты и далее поступают, как указано в п. 3.1. Раствором сравнения служит раствор, в который марганец не добавлялся.

По полученным значениям оптических плотностей растворов и известным массам марганца строят градуировочный график.

**(Измененная редакция, Изм. № 1, 4).**

## 4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где  $m_1$  — масса марганца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг;

$m_2$  — масса марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, мг;

$m$  — масса навески, г.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

4.2. Допускаемые расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Массовая доля марганца, %	Допускаемое расхождение, %	
	сходимости, отн.	воспроизводимости, отн.
От 0,001 до 0,003 включ.	30	45
Св. 0,003 * 0,008 *	20	30
* 0,008 * 0,0015 *	15	25

**(Измененная редакция, Изм. № 3, 4).**

### Б. Атомно-абсорбционный метод

Сущность метода состоит в растворении пробы алюминия в соляной кислоте в присутствии пероксида водорода и последующем измерении атомной абсорбции марганца при длине волны 279,5 нм в пламени ацетилен-воздух.

## 5. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Атомно-абсорбционный спектрофотометр со всеми принадлежностями и с источником излучения для марганца.

Ацетилен в баллонах технический по ГОСТ 5457—75.

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

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

Натрий сернистоокислый по НД.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76.

Ацетон по ГОСТ 2603—79.

Никель двуххлористый ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) по ГОСТ 4038—79, раствор 2 г/дм<sup>3</sup>.

Алюминий в виде стружки с массовой долей марганца не более 0,001 %. При необходимости стружку перед употреблением промывают ацетоном, высушивают в сушильном шкафу при температуре 100 °С в течение 2—3 мин и охлаждают в эксикаторе.

Раствор алюминия 20 г/дм<sup>3</sup>: 10 г алюминия помещают в стакан вместимостью 600 см<sup>3</sup>, приливают 300 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты и растворяют при нагревании, добавляя 1 см<sup>3</sup> раствора двухлористого никеля. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>; доливают до метки водой и перемешивают.

Марганец металлический в виде стружки.

Если поверхность металла покрыта оксидной пленкой, то ее очищают, как указано в разд. 2.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490—75.

Стандартные растворы марганца.

Раствор А — по разд. 2.

Раствор Б: 250 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>; доливают до метки водой и перемешивают. Готовят перед употреблением.

1 см<sup>3</sup> раствора Б содержит 0,05 мг марганца.

## 6. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Навеску пробы массой 1,0 г помещают в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 30 см<sup>3</sup> раствора соляной кислоты, при необходимости для ускорения растворения добавляют 0,5 см<sup>3</sup> раствора двухлористого никеля. Стакан накрывают часовым стеклом. После прекращения бурной реакции раствор осторожно нагревают и добавляют несколько капель раствора пероксида водорода. После растворения избыток пероксида водорода удаляют кипячением, часовое стекло и стенки стакана ополаскивают горячей водой.

Полученный раствор, при необходимости, упаривают, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают до метки водой и перемешивают.

Раствор контрольного опыта готовят согласно п. 6.1, используя вместо навески пробы навеску алюминия, с содержанием марганца не более 0,001 %.

Измеряют атомную абсорбцию марганца в растворе пробы, в растворе контрольного опыта и в растворах для построения градуировочного графика при длине волны 279,5 нм в пламени ацетилен-воздух. Концентрацию марганца в растворе пробы и в растворе контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

6.2. Для построения градуировочного графика в пять мерных колб вместимостью по 100 см<sup>3</sup> отмеряют по 50 см<sup>3</sup> раствора алюминия, затем в четыре из них приливают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 см<sup>3</sup> стандартного раствора Б, что соответствует 0,05, 0,10, 0,15, 0,20 мг марганца.

Растворы в колбах доливают до метки водой, перемешивают и измеряют атомную абсорбцию марганца, как указано в п. 6.1.

Из полученных значений атомной абсорбции растворов, содержащих стандартный раствор, вычитают значение атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартного раствора, и по полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массам марганца строят градуировочный график.

## 7. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1. Массовую долю марганца ( $X_1$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где  $m_1$  — масса марганца в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, мг;

$m_2$  — масса марганца в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, мг;

$m$  — масса навески пробы, г.

7.2. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице.

Разд. Б. (Введен дополнительно, Изм. № 3).

к ГОСТ 12697.3—77 Алюминий. Методы определения марганца [см. Издание (июнь 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, 4 в сборник «Алюминий. Методы химического анализа». Издание 2002 г.]

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Первая страница стандарта. Дата введения	18.11.80 № 5881	27.09.77 № 2315

(ИУС № 1 2005 г.)