

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й   С Т А Н Д А Р Т

---

# КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАКИСИ МАРГАНЦА

Издание официальное

БЗ 1—99

**КОНЦЕНТРАТ ВОЛЬФРАМОВЫЙ****Метод определения закиси марганца**

Tungsten concentrate.  
Method of determination of manganese protoxide

**ГОСТ  
11884.2—78**

ОКСТУ 1709

Дата введения **01.07.80**

Настоящий стандарт распространяется на вольфрамовые концентраты всех марок, предусмотренных ГОСТ 213, и устанавливает объемный метод определения содержания закиси марганца при массовой доле ее от 0,5 до 18 % и фотоколориметрический метод при массовой доле до 2 %.

**1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

- 1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 27329.
  - 1.2. Требования безопасности — по ГОСТ 11884.15.
  - 1.3. Контроль правильности результатов анализа — по ГОСТ 11884.15.
  - 1.4. За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов трех параллельных определений.
  - 1.5. При разногласиях в оценке содержания закиси марганца при массовой доле ее до 2 % определение проводят фотоколориметрическим методом.
- Разд. 1. (Измененная редакция, Изм. № 3).

**2. ОБЪЕМНЫЙ МЕТОД**

Метод основан на окислении двухвалентного марганца до семивалентного надсернистым аммонием в горячем сернистом растворе в присутствии азотнокислого серебра. Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют солью Мора, используя в качестве комплексообразователя пирофосфат натрия.

**2.1. Реактивы и растворы**

- 2.1.1. Для проведения анализа применяют:
    - кислоту соляную по ГОСТ 3118;
    - кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;
    - аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867 и раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);
    - аммиак водный по ГОСТ 3760;
    - калий пирокислый по ГОСТ 7172;
    - кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и раствор с массовой долей 2 % (по объему);
    - натрий пирофосфорнокислый по ГОСТ 342;
    - серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор с массовой долей 1 %;
    - аммоний надсернистый (персульфат) по ГОСТ 20478, раствор с массовой долей 30 %, свежеприготовленный;
    - калий марганцовокислый по ГОСТ 20490 и раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>;
- Титр раствора устанавливают по щавелевокислоте натрию;

## С. 2 ГОСТ 11884.2—78

двойную сернокислую соль закиси железа и аммония (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>. Титр раствора соли Мора устанавливают следующим образом: в колбу вместимостью 350 см<sup>3</sup> бюреткой отмеривают 10 см<sup>3</sup> раствора марганцовокислого калия молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup>, прибавляют 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, раствор соли Мора до обесцвечивания содержимого колбы и 5 см<sup>3</sup> в избыток. Затем раствор доливают водой до объема 175—180 см<sup>3</sup>, прибавляют 8 г пиррофосфорнокислого натрия, приливают 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80—90 °С, приливают 10 см<sup>3</sup> раствора надсернокислого аммония и оставляют на 2—3 мин; затем кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде. Образовавшуюся марганцовую кислоту титруют раствором соли Мора молярной концентрации эквивалента 0,1 моль/дм<sup>3</sup> до обесцвечивания. Раствором сравнения служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

Титр раствора соли Мора ( $T_1$ ), выраженный в граммах закиси марганца, вычисляют по формуле

$$T_1 = \frac{T \cdot 10}{V},$$

где  $T$  — титр раствора марганцовокислого калия, выраженный в граммах закиси марганца;  
 $V$  — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>.

**(Измененная редакция, Изм. № 3).**

### 2.2. Проведение анализа

#### 2.2.1. Разложение вольфрамовых концентратов

2.2.1.1. Навеску концентрата массой 0,5—1,0 г (см. табл. 1) помещают в стакан вместимостью 400 см<sup>3</sup>, приливают 120—130 см<sup>3</sup> соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и нагревают в течение 2 ч на кипящей водяной бане или на слое асбеста, периодически помешивая содержимое стакана.

Т а б л и ц а 1

| Марка концентрата | Масса навески, г | Объем аликвотной части раствора, см <sup>3</sup> |
|-------------------|------------------|--|
| КВГ-В             | 0,5              | 50   |
| КВГ-1             | 0,5              | 50   |
| КВГ-2             | 0,5              | 50   |
| КВГ-3             | 0,5              | 50   |
| КВГ(К)-В          | 0,5              | 50   |
| КВГ(К)-1          | 0,5              | 50   |
| КШ-1              | 0,5              | 100  |
| КМШ-1             | 1,0              | 100  |
| КМШ-2             | 1,0              | 100  |
| КМШ-3             | 1,0              | 100  |

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

2.2.1.2. Стекло снимают, обмывают водой над стаканом и выпаривают раствор до объема 15—20 см<sup>3</sup>, приливают 15—20 см<sup>3</sup> азотной кислоты и снова выпаривают раствор до получения влажного остатка. Выпаривание повторяют еще два раза, прибавляя каждый раз по 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты. К полученному остатку, содержащему не более 1,5—2,0 см<sup>3</sup> азотной кислоты, прибавляют 50 см<sup>3</sup> горячей азотной кислоты, разбавленной 1:1, и 2 г азотнокислого аммония, нагревают раствор до кипения и охлаждают до комнатной температуры.

2.2.1.3. Раствор фильтруют через фильтр с синей лентой, уплотненной фильтробумажной массой. Стакан и осадок промывают 6—8 раз раствором азотнокислого аммония. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup> и сохраняют (раствор В).

2.2.1.4. Осадок вольфрамовой кислоты вместе с бумажной массой смывают струей воды (не более 15 см<sup>3</sup>) обратно в стакан, в котором проводилось разложение, прибавляют 15 см<sup>3</sup> аммиака и нагревают содержимое стакана на водяной бане до полного растворения вольфрамовой кислоты; фильтруют раствор через тот же фильтр, промывают нерастворимый остаток 5—6 раз водой, содержащей 2—3 % (по объему) аммиака. Фильтрат отбрасывают. Нерастворимый остаток вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель и озоляют; прибавляют 5 г пирокислого калия и сплавляют при 450—500 °С. Плав выщелачивают 2 %-ной (по объему) серной кислотой при

длительном, но умеренном нагревании. Раствор фильтруют, собирая фильтрат в колбу, содержащую раствор В. Фильтр промывают 5—6 раз горячей водой.

2.2.1.5. Объединенный раствор в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup> доливают до метки водой и перемешивают. Пипеткой отбирают аликвотную часть (см. табл. 1) в колбу вместимостью 250 см<sup>3</sup>, приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и выпаривают раствор до появления густых белых паров.

2.2.2. Раствор охлаждают, приливают 4—5 см<sup>3</sup> воды и повторяют выпаривание в течение 5—6 мин. Остаток охлаждают и прибавляют 175—180 см<sup>3</sup> воды, 8 г пиррофосфорнокислого натрия, 5 см<sup>3</sup> раствора азотнокислого серебра, нагревают до 80—90 °С, прибавляют 10 см<sup>3</sup> раствора надсернонокислого аммония, оставляют на 2—3 мин, кипятят в течение 10 мин и охлаждают в проточной воде.

Раствор титруют до обесцвечивания раствором соли Мора из бюретки вместимостью 25 см<sup>3</sup> в присутствии раствора сравнения, которым служит вода в колбе из такого же стекла, как колба, в которой находится титруемый раствор.

### 2.3. Обработка результатов

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

$$X = \frac{T_1 \cdot V_1 \cdot 250 \cdot 100}{V \cdot m},$$

где  $T_1$  — титр раствора соли Мора, выраженный в граммах закиси марганца;

$V_1$  — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>;

250 — объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

$V$  — объем аликвотной части раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески концентрата, г.

2.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя результатами анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ( $d_{сх}$ ) и воспроизводимости ( $d_{вс}$ ), приведенных в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

| Массовая доля закиси марганца, % | Допускаемое расхождение, абс. % |          |
|----------------------------------|---------------------------------|----------|
|                                  | $d_{сх}$                        | $d_{вс}$ |
| От 0,50 до 1,00 включ.           | 0,05                            | 0,09     |
| Св. 1,00 » 2,00 »                | 0,10                            | 0,20     |
| » 2,00 » 5,00 »                  | 0,15                            | 0,25     |
| » 5,0 » 12,5 »                   | 0,2                             | 0,3      |
| » 12,5 » 20,0 »                  | 0,3                             | 0,5      |

(Измененная редакция, Изм. № 3).

## 3. ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении периодатом калия двухвалентного марганца до семивалентного, окрашенного в малиновый цвет, и фотометрировании окрашенного раствора.

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

3.1.1. Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр типа ФЭК-56М или КФК-2-УХЛ 4.2;

кислоту соляную по ГОСТ 3118;

кислоту азотную по ГОСТ 4461 и разбавленную 1:1;

аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор с массовой долей 5 % в азотной кислоте с массовой долей 2 % (по объему);

аммиак водный по ГОСТ 3760;

калий пирокислотный по ГОСТ 7172;

кислоту серную по ГОСТ 4204, разбавленную 1:1 и 2 %-ный (по объему) раствор;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552;

## С. 4 ГОСТ 11884.2—78

калий йодноватокислый (периодат калия), приготовленный следующим образом: 65 г йодно-кислого калия растворяют при нагревании в 200 см<sup>3</sup> раствора гидроокиси калия с массовой долей 30 %. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями при перемешивании 100 г надсерникового калия. Смесь кипятят еще 5—10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов серникового калия, промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором. Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Выпавшие кристаллы йодно-кислого калия отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод, при добавлении к подкисленным азотной кислотой растворам хлористого бария и азотно-кислого серебра, будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы йодно-кислого калия сушат в фарфоровой чашке при 100—105 °С;

натрий азотистокислый по ГОСТ 4197;

водорода перекись (пергидроль) по ГОСТ 10929;

калий марганцовокислый по ГОСТ 20490;

барий хлористый по ГОСТ 4108;

калий йодноватокислый по ГОСТ 4202;

калия гидроокись по ГОСТ 24363;

калий надсернический по ГОСТ 4146;

серебро азотно-кислородное по ГОСТ 1277;

воду, не содержащую восстановителей, приготовленную следующим образом: к 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды приливают 10 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, прибавляют 1—2 кристаллика йодно-кислого калия и кипятят в течение 5—10 мин;

стандартные растворы марганца;

раствор А, приготовленный следующим образом: 0,2876 г марганцовокислого калия растворяют в 20—30 см<sup>3</sup> воды, приливают 5 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, и прибавляют по каплям перекись водорода до обесцвечивания раствора. Раствор кипятят в течение 8—10 мин, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают водой до метки.

1 см<sup>3</sup> раствора А содержит 1 мг марганца;

раствор Б, приготовленный следующим образом: 10 см<sup>3</sup> раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, доливают водой до метки и перемешивают.

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

**(Измененная редакция, Изм. № 2).**

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

3.2.1. Разложение вольфрамового концентрата производят, как указано в пп. 2.2.1.1—2.2.1.5.

3.2.2. После выпаривания до появления густых белых паров раствор охлаждают, приливают 3 см<sup>3</sup> серной кислоты, разбавленной 1:1, 5 см<sup>3</sup> фосфорной кислоты и 50—60 см<sup>3</sup> воды. Нагревают до растворения солей и, если нужно, фильтруют. Добавляют 0,3 г периодата калия, стеклянный шарик, доводят раствор до кипения и кипятят 10 мин. Добавляют еще 0,2 г периодата калия и снова кипятят 4—5 мин. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доливают водой, не содержащей восстановителей, до метки.

3.2.3. Раствор помещают в две кюветы с необходимой толщиной колориметрируемого слоя. К раствору в одной из них, принимаемому за раствор сравнения, прибавляют кристаллик азотистокислого натрия для обесцвечивания раствора.

Оптическую плотность измеряют на фотоэлектроколориметре, применяя светофильтр с областью светопропускания 530 нм.

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

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

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 1,27 \cdot 100}{V_1 \cdot m \cdot 1000},$$

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

$V$  — объем анализируемого раствора, см<sup>3</sup>;

1,27 — коэффициент пересчета марганца на закись марганца;

$V_1$  — объем аликвотной части раствора, см<sup>3</sup>;

$m$  — масса навески концентрата, г;

1000 — коэффициент пересчета граммов на миллиграммы.

3.3.2. Максимальные расхождения между результатами параллельных определений и двумя

результатами анализа при доверительной вероятности  $P = 0,95$  не должны превышать абсолютных допускаемых расхождений сходимости ( $d_{сх}$ ) и воспроизводимости ( $d_{вс}$ ), приведенных в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

| Массовая доля закиси марганца, % | Допускаемое расхождение, абс. % |          |
|----------------------------------|---------------------------------|----------|
|                                  | $d_{сх}$                        | $d_{вс}$ |
| От 0,05 до 0,10 включ.           | 0,01                            | 0,02     |
| Св. 0,10 » 0,25 »                | 0,02                            | 0,03     |
| » 0,25 » 0,50 »                  | 0,03                            | 0,05     |
| » 0,50 » 1,00 »                  | 0,05                            | 0,07     |
| » 1,00 » 2,00 »                  | 0,08                            | 0,10     |

(Измененная редакция, Изм. № 3).

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

## 1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством цветной металлургии СССР

## РАЗРАБОТЧИКИ

Ф.М. Мумджи (руководитель темы); З.С. Септар; И.В. Мартынова, С.А. Балахнина

## 2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.10.78 № 2769

## 3. ВЗАМЕН ГОСТ 11885—66

## 4. Стандарт полностью унифицирован с УСТ 1886—77

## 5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта  |
|---|---------------|
| ГОСТ 213—83                             | Вводная часть |
| ГОСТ 342—77                             | 2.1           |
| ГОСТ 1277—75                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 3118—77                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 3760—79                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 4108—72                            | 3.1           |
| ГОСТ 4146—74                            | 3.1           |
| ГОСТ 4197—74                            | 3.1           |
| ГОСТ 4202—75                            | 3.1           |
| ГОСТ 4204—77                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 4208—72                            | 2.1           |
| ГОСТ 4461—77                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 6552—80                            | 3.1           |
| ГОСТ 7172—76                            | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 10929—76                           | 3.1           |
| ГОСТ 11884.15—82                        | 1.2, 1.3      |
| ГОСТ 20478—75                           | 2.1           |
| ГОСТ 20490—75                           | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 22867—77                           | 2.1, 3.1      |
| ГОСТ 24363—80                           | 3.1           |
| ГОСТ 27329—87                           | 1.1           |

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

## 7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (июль 1999 г.) с Изменениями № 1, 2, 3, утвержденными в октябре 1980 г., декабре 1983 г., декабре 1989 г. (ИУС 1—81, 3—84, 4—90)

Редактор *Р.С. Федорова*  
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*  
Корректор *М.С. Кабацова*  
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 27.07.99. Подписано в печать 24.08.99. Усл.печ.л. 0,93. Уч.-изд.л. 0,75.  
Тираж 118 экз. С 3549. Зак. 694.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.  
Набрано в Издательстве на ПЭВМ  
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. “Московский печатник”, Москва, Лялин пер., 6  
Плр № 080102