



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

---

**СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА  
І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНІЙ**  
Методи визначення марганцю

**ДСТУ 7754:2015**

*Видання офіційне*



Київ  
ДП «УкрНДНЦ»  
2016

## ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет стандартизації «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Державне підприємство «Український науково-технічний центр металургійної промисловості «Енергосталь»

РОЗРОБНИКИ: **Г. Гриценко**, канд. хім. наук; **Г. Душенко**; **В. Мантула**; **С. Спіріна**, канд. хім. наук (науковий керівник); **О. Сніжко**; **Д. Сталінський**, д-р техн. наук

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 22 червня 2015 р. № 61 з 2016–01–01

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ (зі скасуванням в Україні ГОСТ 22536.5–87 (ИСО 629–82))

---

Право власності на цей національний стандарт належить державі.  
Заборонено повністю чи частково видавати, відтворювати  
задля розповсюдження і розповсюджувати як офіційне видання  
цей національний стандарт або його частини на будь-яких носіях інформації  
без дозволу ДП «УкрНДНЦ» чи уповноваженої ним особи

ДП «УкрНДНЦ», 2016

## ЗМІСТ

	с.
1 Сфера застосування .....	1
2 Нормативні посилання .....	1
3 Загальні вимоги.....	2
4 Титриметричний метод визначення масової частки марганцю від 0,3 % до 3,0 %.....	2
5 Потенціометричний метод визначення масової частки марганцю від 0,3 % до 3,0 % .....	4
6 Фотометричний метод визначення масової частки марганцю від 0,005 % до 3,0 % .....	5
7 Атомно-абсорбційний метод визначення масової частки марганцю від 0,02 % до 3,0 %.....	8
8 Норми точності.....	10
9 Вимоги до кваліфікації оператора .....	11
10 Вимоги щодо безпеки .....	11

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ

Методи визначення марганцю

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения марганца

CARBON STEEL AND UNALLOYED CAST IRON

Methods for determination of manganese

Чинний від 2016-01-01

**1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ**

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки марганцю у сталі вуглецевій і чавуні нелегованому: титриметричний і потенціометричний (від 0,3 % до 3,0 %), фотометричний (від 0,005 % до 3,0 %) і атомно-абсорбційний (від 0,02 % до 3,0 %).

**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

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (ССБП. Пожежна безпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація і загальні вимоги щодо безпеки)

ГОСТ 12.1.010-76 ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования (ССБП. Вибухонебезпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия (Реактиви. Натрій вуглекислий. Технічні умови)

ГОСТ 342-77 Реактивы. Натрий дифосфат 10-водный. Технические условия (Реактиви. Натрію дифосфат 10-водний. Технічні умови)

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия (Реактиви. Срібло азотно-кисле. Технічні умови)

ГОСТ 1973-77 Ангидрид мышьяковистый. Технические условия (Ангідрид миш'яковистий. Технічні умови)

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактиви. Кислота соляна. Технічні умови)

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (Реактиви. Аміак водний. Технічні умови)

ГОСТ 4197-74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия (Реактиви. Натрій азотистокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4201-79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия (Реактиви. Натрій вуглекислий кислий. Технічні умови)

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактиви. Кислота сірчана. Технічні умови)

ГОСТ 4233–77 Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия (Реактиви. Натрію хлорид. Технічні умови)

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроксид. Технические условия (Реактиви. Натрію гідроксид. Технічні умови)

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (Реактиви. Кислота азотна. Технічні умови)

ГОСТ 5457–75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия (Ацетилен розчинений і газоподібний технічний. Технічні умови)

ГОСТ 6008–90 Марганец металлический и марганец азотированный. Технические условия (Марганец металевий і марганец азотований. Технічні умови)

ГОСТ 6552–80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия (Реактиви. Кислота ортофосфорна. Технічні умови)

ГОСТ 6691–77 Реактивы. Карбамид. Технические условия (Реактиви. Карбамід. Технічні умови)

ГОСТ 10929–76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия (Реактиви. Водню пероксид. Технічні умови)

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (Кислота азотна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (Залізо карбонільне радіотехнічне. Технічні умови)

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия (Кислота соляна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия (Кислота сірчана особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 20478–75 Реактивы. Аммоний надсерникоксильный. Технические условия (Реактиви. Амоній надсірчаноокислий. Технічні умови)

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовоокислый. Технические условия (Реактиви. Калій марганцевоокислий. Технічні умови)

ГОСТ 27068–86 Реактивы. Натрий серноватистоокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия (Реактиви. Натрій сіркуватистоокислий (натрію тіосульфат) 5-водний. Технічні умови).

### 3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу наведено в ДСТУ 7749.

3.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки марганцю наведено в розділі 8.

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

#### 4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні марганцю (II) у сірчаноокислому розчині до марганцю (VII) надсірчаноокислим амонієм у присутності азотнокислого срібла. Отриману марганцеву кислоту відтитрують розчином арсеніт-нітриту натрію або розчином сіркуватистоокислого натрію (тіосульфату натрію).

#### 4.2 Реактиви та розчини

**Кислота азотна** — згідно з ГОСТ 4461.

**Кислота сірчана** — згідно з ГОСТ 4204, розведена 1:4.

**Кислота ортофосфорна** — згідно з ГОСТ 6552.

**Суміш кислот:** до 550 см<sup>3</sup> води обережно, безперервно перемішуючи, додають 90 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, охолоджують, додають 100 см<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти, перемішують і додають 260 см<sup>3</sup> азотної кислоти.

**Амоній надсірчаноокислий** — згідно з ГОСТ 20478, свіжоприготовлений розчин масовою концентрацією 200 г/дм<sup>3</sup>.

**Срібло азотнокисле** — згідно з ГОСТ 1277, розчин масовою концентрацією 2,0 г/дм<sup>3</sup>.

**Індикатор універсальний** паперовий.

**Натрію хлорид** — згідно з ГОСТ 4233, розчин масовою концентрацією 5 г/дм<sup>3</sup>.

**Миш'яку (III) оксид** (ангідрид миш'яковистий) — згідно з ГОСТ 1973.

**Натрій вуглекислий кислий** — згідно з ГОСТ 4201.

**Натрій вуглекислий** — згідно з ГОСТ 83.

**Натрію гідроксид** — згідно з ГОСТ 4328, розчин масовою концентрацією 150 г/дм<sup>3</sup>.

**Натрій азотистокислий** — згідно з ГОСТ 4197.

**Натрій миш'яковистоокислий орто** (Na<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>) — згідно з чинним нормативним документом.

**Натрій сіркуватистокислий** (тіосульфат) — згідно з ГОСТ 27068; стандартний розчин: 0,65 г тіосульфату натрію розчиняють у 1 дм<sup>3</sup> свіжопрочищеної 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 см<sup>3</sup> до 600 см<sup>3</sup> у 25 см<sup>3</sup> гарячого розчину гідроксиду натрію, розводять до 120 см<sup>3</sup> водою, охолоджують, нейтралізують сірчаною кислотою, розведеною 1:4, до рівня рН 7 за універсальним індикатором і додають 2—3 см<sup>3</sup> у надлишок. Надлишок сірчаної кислоти нейтралізують вуглекислим кислим натрієм до рівня рН 7 за універсальним індикатором. До отриманого розчину додають 0,85 г азотистокислого натрію і перемішують до розчинення соди. Вміст стакана переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, доливають водою до позначки, ретельно перемішують і встановлюють масову концентрацію стандартного розчину.

Розчин арсеніт-нітриту натрію можна також приготувати з миш'яковистоокислого натрію орто; 1,0 г миш'яковистоокислого натрію орто вміщують у стакан місткістю від 400 см<sup>3</sup> до 600 см<sup>3</sup>, додають від 120 см<sup>3</sup> до 150 см<sup>3</sup> теплої води, 0,5 г вуглекислого натрію, 0,75 г азотистокислого натрію, перемішують і розводять водою до 1 дм<sup>3</sup>.

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

Масову концентрацію розчину арсеніт-нітриту 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<sup>3</sup> розчину, обчислюють за формулою:

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

де  $C_{сз}$  — 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<sup>3</sup>.

#### 4.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 1, вміщують у конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, додають 30 см<sup>3</sup> 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 із осадом відкидають.

Таблиця 1

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

Розчин розводять водою до 130—150 см<sup>3</sup>, додають 10 см<sup>3</sup> розчину азотнокислого срібла, 15 см<sup>3</sup> свіжоприготовленого розчину надсірчаноокислого амонію, нагрівають до кипіння і витримують за температури від 40 °С до 50 °С до припинення виділення бульбашок кисню. Потім розчин охолоджують у проточній воді до кімнатної температури 20—22 °С, додають 10 см<sup>3</sup> розчину хлориду 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.

#### 4.4 Опрацювання результатів

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, у грамах марганцю на  $1 \text{ см}^3$  розчину;

$V$  — об'єм розчину арсеніт-нітриту натрію або тіосульфату натрію, витрачений на титрування,  $\text{см}^3$ ;

$m$  — маса наважки проби, г.

## 5 ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,3 % ДО 3,0 %

### 5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні марганцю (II) до марганцю (III) марганцевокислим калієм у нейтральному або слаболужному середовищі (рівень рН  $\sim 7$ ) у присутності пірофосфорнокислого натрію і на потенціометричному визначенні кінця титрування.

### 5.2 Апаратура, реактиви та розчини

**Установка для потенціометричного титрування**, що складається з

— пари електродів: індикаторного платиного 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 ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розведена 1:1.

**Кислота сірчана** — згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розведена 1:4, 1:10.

**Кислота азотна** — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

**Аміак водний** — згідно з ГОСТ 3760, розведений 1:1.

**Натрію дифосфат 10-водний** (пірофосфорнокислий) — згідно з ГОСТ 342, розчин масовою концентрацією  $100 \text{ г/дм}^3$ .

**Індикатор універсальний** паперовий.

**Сечовина** — згідно з ГОСТ 6691.

**Калій марганцевокислий** — згідно з ГОСТ 20490; стандартний розчин з молярною концентрацією еквівалента  $0,02 \text{ моль/дм}^3$ :  $0,64 \text{ г}$  марганцевокислого калію розчиняють у  $1 \text{ дм}^3$  води. Розчин переносять у посудину з темного скла і залишають на 8—10 діб, потім його декантують або фільтрують через азбестовий фільтр у посудину з темного скла.

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію встановлюють не раніше наступного дня після його фільтрування 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  $30 \text{ см}^3$  води, додають  $10 \text{ см}^3$  соляної кислоти і випарюють насухо. Останню операцію повторюють ще двічі. Солі розчиняють у  $10 \text{ см}^3$  соляної кислоти, переносять у мірну колбу місткістю  $250 \text{ см}^3$ , доливають водою до позначки і перемішують.

У стакан місткістю  $400 \text{ см}^3$ , у який внесено  $100 \text{ см}^3$  насиченого розчину пірофосфорнокислого натрію і  $0,5 \text{ г}$  сечовини, вміщують відібрану аліквотну частину аналізованого розчину об'ємом  $25 \text{ см}^3$ . Операцію виконують, безперервно перемішуючи розчин. Далі діють, як зазначено у 5.3.

Масову концентрацію розчину марганцевокислого калію  $T$ , виражену у грамах марганцю на  $1 \text{ см}^3$  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,  $\text{см}^3$ ;

$0,3476$  — коефіцієнт перерахунку маси марганцевокислого калію на масу марганцю.

### 5.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну масою 0,2 г вміщують у стакан місткістю від 250 см<sup>3</sup> до 300 см<sup>3</sup> і розчиняють, повільно нагріваючи, у 20—30 см<sup>3</sup> соляної кислоти, розведеної 1:1, або сірчаної кислоти, розведеної 1:4, додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину. Розчин випарюють до об'єму від 3 см<sup>3</sup> до 5 см<sup>3</sup>, додають 50—100 см<sup>3</sup> води і нейтралізують розчином аміаку, розведеним 1:1, додаючи його краплями до випадання осаду гідроксидів заліза. У разі появи осаду гідроксидів металів його розчиняють, додаючи краплями соляну кислоту, розведену 1:1. Потім до розчину додають 100 см<sup>3</sup> 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 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

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, см<sup>3</sup>;

$T$  — масова концентрація розчину марганцевокислого калію, у грамах марганцю на 1 см<sup>3</sup> розчину;

$m$  — маса наважки, г.

## 6 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,005 % ДО 3,0 %

### 6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні іонів марганцю (II) до марганцю (VII) йоднокислим калієм або йоднокислим натрієм у сірчано- або азотнокислому середовищі (з молярною концентрацією еквівалента від 1,0 моль/дм<sup>3</sup> до 3,5 моль/дм<sup>3</sup>) і вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі від 530 нм до 545 нм. Оптимальна концентрація марганцю становить 100—800 мкг на 100 см<sup>3</sup> розчину.

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

### 6.2 Апаратура, реактиви та розчини

**Спектрофотометр** або **фотоелектроколориметр** — згідно з чинним нормативним документом.

**Кислота сірчана** — згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розведена 1:1 і 1:4.

**Кислота ортофосфорна** — згідно з ГОСТ 6552.

**Кислота азотна** — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125, розведена 1:1.

**Кислота хлорна**, ч. д. а. або х. ч. — згідно з чинним нормативним документом, розведена 1:500.

**Калій марганцевокислий** — згідно з ГОСТ 20490.

**Водню пероксид** — згідно з ГОСТ 10929.

**Калій йоднокислий**, ч. д. а. або х. ч. — згідно з чинним нормативним документом.

**Натрій йоднокислий**, ч. д. а. або х. ч. — згідно з чинним нормативним документом, розчин 50 г/дм<sup>3</sup>: 50 г йоднокислого натрію або калію розчиняють у 400 см<sup>3</sup> азотної кислоти, розведеної 1:1, розчин охолоджують, доливають водою до 1 дм<sup>3</sup> і перемішують.

**Натрій азотистокислий** — згідно з ГОСТ 4197, розчин масовою концентрацією 50 г/дм<sup>3</sup>.

**Залізо карбонільне радіотехнічне** — згідно з ГОСТ 13610.

**Суміш кислот (I) для розчинення**: до 550 см<sup>3</sup> води обережно, безперервно перемішуючи, додають 90 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, розчин охолоджують і додають 260 см<sup>3</sup> азотної кислоти, перемішують і охолоджують.



**Суміш кислот (II) для розчинення:** до 600 см<sup>3</sup> води додають, обережно перемішуючи, 100 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, а потім 150 см<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти, розчин перемішують, охолоджують і розводять водою до 1 дм<sup>3</sup>.

#### Стандартні розчини марганцю

**Розчин А:** 0,5754 г марганцевокислого калію (перекристалізованого) вміщують у стакан місткістю 600 см<sup>3</sup> і розчиняють у 300 см<sup>3</sup> води. До розчину додають 20 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і обережно, безперервно перемішуючи, додають краплями перексид водню до знебарвлення розчину. Розчин випарюють до утворення солей. Солі розчиняють у 20—30 см<sup>3</sup> води, охолоджують розчин і переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см<sup>3</sup> стандартного розчину А містить 0,0002 г марганцю.

**Розчин Б:** 50 см<sup>3</sup> стандартного розчину А вносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см<sup>3</sup> розчину Б містить 0,0001 г марганцю.

**Розчин В:** 25 см<sup>3</sup> стандартного розчину Б вносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають водою до позначки і перемішують. Розчин В готують перед застосуванням.

1 см<sup>3</sup> розчину В містить 0,000025 г марганцю.

**Вода,** що не містить відновників.

У колбу місткістю від 1,5 дм<sup>3</sup> до 2 дм<sup>3</sup> наливають 1 дм<sup>3</sup> 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 хв до 7 хв і охолоджують. Воду, що не містить відновників, застосовують для розведення окислених розчинів, підготовлених для фотометрування.

### 6.3 Аналізування

#### 6.3.1 Визначання масової частки марганцю від 0,05 % до 2,0 % з йодно-кислим калієм

**6.3.1.1** Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 2, вміщують у стакан місткістю від 250 см<sup>3</sup> до 300 см<sup>3</sup> і розчиняють, помірно нагріваючи, у 30—50 см<sup>3</sup> суміші кислот (I).

Таблиця 2

Масова частка марганцю, %	Маса наважки, г	Аліквотна частина розчину, см <sup>3</sup>
Від 0,05 до 0,20 включ.	0,3	—
Понад 0,20 » 0,50 »	0,5	20
» 0,5 » 1,0 »	0,2	20
» 1,0 » 2,0 »	0,2	10

Розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту і охолоджують. Якщо є осад (графіт, кремнієва кислота), його відфільтровують на фільтрі «біла стрічка» та промивають 6—7 разів гарячою водою. Фільтр із осадом відкидають, а фільтрат випарюють до об'єму менше ніж 100 см<sup>3</sup>. Якщо масова частка марганцю становить від 0,05 % до 0,20 %, розчин переносять у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> і продовжують аналізування розчину всієї наважки проби. Якщо проба містить понад 0,20 % марганцю, розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою, перемішують і відбирають аліквотну частину, як зазначено в таблиці 2, у конічну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>.

У колбу додають 6 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 2 см<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти і 0,3 г періодату калію. Розчин розводять водою до 80 см<sup>3</sup>, 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 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою, що не містить відновників, і перемішують.

Оптичну густину 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 азотисто-кислого натрію.

Результати аналізу розраховують за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби, який пройшов усі стадії аналізування.

### 6.3.1.2 Побудова градувального графіка

У стакан місткістю від 250 см<sup>3</sup> до 300 см<sup>3</sup> вміщують 2,5 г карбонільного заліза, додають 50 см<sup>3</sup> суміші кислот і розчиняють наважку, нагріваючи. Розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту, охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою і перемішують.

У вісім конічних колб місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять по 10 см<sup>3</sup> отриманого розчину, у сім з них послідовно додають 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 см<sup>3</sup> стандартного розчину марганцю Б, що відповідає  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 \cdot 10^{-4}$ ;  $4 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 10^{-4}$ ;  $6 \cdot 10^{-4}$ ;  $7 \cdot 10^{-4}$  г марганцю. У восьмій колбі проводять контрольний дослід на вміст марганцю у реактивах.

До розчинів у колбах додають 6 см<sup>3</sup> сірчаної кислоти, розведеної 1:1, 2 см<sup>3</sup> ортофосфорної кислоти і 0,3 г періодату калію. Розчини розводять водою до 80 см<sup>3</sup>, нагрівають до кипіння, кип'ятять 1 хв і залишають на водяній бані за температури приблизно 90 °С від 40 хв до 50 хв. Розчини охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою, що не містить відновників, і перемішують.

Оптичну густину розчинів 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 розчин контрольного досліджу.

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

### 6.3.2 Визначання масової частки марганцю від 0,005 % до 3,0 % у присутності хлорної кислоти

6.3.2.1 Наважку сталі або чавуна залежно від масової частки марганцю, наведеної в таблиці 3, вміщують у стакан місткістю від 250 см<sup>3</sup> до 300 см<sup>3</sup>, додають 50 см<sup>3</sup> суміші сірчаної та ортофосфорної кислот (II) і повільно нагрівають до припинення інтенсивного виділення бульбашок газу.

Таблиця 3

Масова частка марганцю, %	Маса наважки проби, г
Від 0,005 до 0,05 включ.	2,0
Понад 0,05 » 2,0 »	1,0
» 2,0 » 3,0 »	0,5

Після повного розчинення наважки розчин окислюють кількома краплями азотної кислоти і додають 20 см<sup>3</sup> хлорної кислоти. Обережно нагрівають до появи білих парів хлорної кислоти і витримують за цієї температури 10 хв. Після охолодження обмивають стінки стакана водою, розводять до 70—80 см<sup>3</sup> і кип'ятять. За потреби розчин фільтрують на фільтрі середньої щільності. Осад на фільтрі промивають гарячою хлорною кислотою, розведеною 1:500, і відкидають. Фільтрат збирають у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, охолоджують, доводять до позначки водою і перемішують (основний розчин).

6.3.2.2 Залежно від умісту марганцю в конічну колбу місткістю 250 см<sup>3</sup> вносять аліквотну частину основного розчину, додають суміш (II) сірчаної та фосфорної кислот і води у кількостях, наведених у таблиці 4.

Таблиця 4

Масова частка марганцю, %	Аліквотна частина основного розчину, см <sup>3</sup>	Об'єм суміші кислот (II), см <sup>3</sup>	Об'єм води, см <sup>3</sup>
Від 0,005 до 0,05 включ.	40	6	10
Понад 0,05 » 2,0 »	20	15	20
» 2,0 » 3,0 »	10	20	25

Вміст колби нагрівають до кипіння, додають 10 см<sup>3</sup> розчину періодату натрію або калію, кип'ятять 2 хв і залишають за температури 90 °С на 10 хв. Розчин охолоджують до кімнатної температури, переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, 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 воду.

Залишок розчину знебарвлюють додаванням кількох крапель розчину азотнокислого натрію і вимірюють його оптичну густину в кюветі, попередньо промитій цим розчином. Значення оптичної густини знебарвленого розчину віднімають від значення оптичної густини розчину аналізованої проби.

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

Результати аналізу отримують за градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби, який пройшов усі стадії аналізування.

#### **6.3.2.3 Побудова градувального графіка для визначення масової частки марганцю від 0,005 % до 0,05 %**

У сім стаканів місткістю 250 см<sup>3</sup> вносять по 2,0 г заліза карбонільного, додають по 50 см<sup>3</sup> суміші (II) сірчаної та фосфорної кислот і повільно нагрівають до припинення інтенсивного виділення бульбашок газу, далі аналізують, як зазначено в 6.3.2.1.

У сім конічних колб місткістю 250 см<sup>3</sup> вносять по 40 см<sup>3</sup> отриманого розчину заліза, відібраного із семи мірних колб, і послідовно додають 0; 1; 2; 5; 10; 15; 20 см<sup>3</sup> стандартного розчину марганцю В, що відповідає 0,0; 0,000025; 0,000050; 0,000125; 0,000250; 0,000375; 0,00500 г марганцю. У колби доливають води до 60 см<sup>3</sup>, додають по 5 см<sup>3</sup> суміші кислот (II) і нагрівають до кипіння, додають 10 см<sup>3</sup> розчину періодату натрію або калію, кип'ятять протягом 2 хв і залишають за температури 90 °С на 10 хв. Розчин охолоджують до кімнатної температури, переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, 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.

#### **6.3.2.4 Побудова градувального графіка для визначення масової частки марганцю понад 0,05 %**

У шість стаканів місткістю 250 см<sup>3</sup> вносять по 1,0 г карбонільного заліза. У кожний стакан додають по 50 см<sup>3</sup> суміші кислот (II) і далі аналізують, як зазначено в 6.3.2.1.

У шість конічних колб місткістю 250 см<sup>3</sup> вносять по 10 см<sup>3</sup> отриманого розчину заліза та послідовно додають по 0; 1; 2; 5; 10; 15 і 20 см<sup>3</sup> стандартного розчину марганцю Б, що відповідає 0,0; 0,0002; 0,0005; 0,0010; 0,0015 і 0,0020 г марганцю.

У колби доливають води до об'єму 35 см<sup>3</sup>, додають по 20 см<sup>3</sup> суміші кислот (II) і нагрівають до кипіння, додають 10 см<sup>3</sup> розчину періодату натрію або калію і далі аналізують, як зазначено в 6.3.2.3.

### **6.4 Опрацювання результатів**

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, яка відповідає аліквотній частині розчину, г.

## **7 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ МАРГАНЦЮ ВІД 0,02 % ДО 3,0 %**

### **7.1 Суть методу**

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами марганцю, що утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'я повітря—ацетилен 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 чинним нормативним документом.

**Лампа з порожнистим катодом для визначення марганцю** — згідно з чинним нормативним документом.

**Ацетилен** — згідно з ГОСТ 5457.

**Компресор**, що забезпечує подавання стисненого повітря, або **балон зі стисненим повітрям** — згідно з чинним нормативним документом.

**Кислота соляна** — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261.

**Кислота азотна** — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

**Марганець металевий** марки Мр 00 — згідно з ГОСТ 6008.

### Стандартні розчини солянокислого марганцю

**Розчин А:** 1 г металевого марганцю розчиняють нагріваючи у 20 см<sup>3</sup> соляної кислоти, обережно краплями додають від 1 см<sup>3</sup> до 2 см<sup>3</sup> азотної кислоти і кип'ятять до видалення оксидів азоту. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 1 дм<sup>3</sup>, охолоджують, доливають водою до позначки і перемішують.

1 см<sup>3</sup> стандартного розчину А містить 0,001 г марганцю.

**Розчин Б:** 10 см<sup>3</sup> розчину А вносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою і перемішують.

1 см<sup>3</sup> 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, якщо масова частка марганцю менше або дорівнює 0,5 %, або 403,0 нм, якщо масова частка марганцю понад 0,5 %. 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 5, вносять у стакан місткістю 100 см<sup>3</sup> і розчиняють у суміші 10 см<sup>3</sup> соляної і 3—5 см<sup>3</sup> азотної кислот під час нагрівання. Вміст стакана випарюють насухо. Сухий залишок розчиняють у 4 см<sup>3</sup> соляної кислоти, додають 40 см<sup>3</sup> води і нагрівають до розчинення солей. Охолоджений розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup>, доливають до позначки водою і перемішують. Частина розчину фільтрують через сухий фільтр «біла стрічка» у конічну колбу, обмивши її першими порціями фільтрату.

Для підготування контрольного розчину в мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 4 см<sup>3</sup> 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 розпиленням аналізованого розчину розпилюють воду для промивання системи та перевіряння нульової точки.

Масу марганцю визначають за градуювальник графіком.

Таблиця 5

Масова частка марганцю, %	Маса наважки, г	Аналітична лінія, нм
Від 0,02 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 » 1,5 »	0,2	403,0
» 1,5 » 3,0 »	0,1	403,0

### 7.4.2 Побудова градувальних графіків

#### 7.4.2.1 Побудова градувального графіка для масової частки марганцю від 0,02 % до 0,5 %

У шість мірних колб місткістю 100 см<sup>3</sup> послідовно вміщують 1; 2; 3; 4; 5 і 6 см<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують.

Для підготування контрольного розчину в цьому мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 4 см<sup>3</sup> 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 градувальний графік.

#### 7.4.2.2 Побудова градувального графіка для масової частки марганцю від 0,5 % до 3,0 %

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

Для підготування контрольного розчину в цьому мірну колбу місткістю 100 см<sup>3</sup> вносять 4 см<sup>3</sup> соляної кислоти, доливають до позначки водою і перемішують. Настроюють прилад на резонансну лінію 403,0 нм.

Далі діють, як зазначено в 7.4.2.1.

### 7.5 Опрацювання результатів

7.5.1 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.

7.5.2 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, визначена за градувальним графіком, г;  
 $m$  — маса наважки проби, г.

## 8 НОРМИ ТОЧНОСТІ

Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки марганцю наведено в таблиці 6.

Таблиця 6

У відсотках

Масова частка марганцю	Границя допустимої похибки результатів аналізу $\Delta$	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізу, отриманих у різних умовах, $D_2$	двох паралельних визначень $d_2$	трьох паралельних визначень $d_3$	результатів аналізу стандартного зразка від атестованого значення $\delta$
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 » 3,0 »	0,06	0,07	0,06	0,08	0,04

## 9 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

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 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

**10.1** Під час аналізування треба дотримуватися вимог щодо безпеки, викладених в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях, і розроблених згідно з ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010, ДСТУ 7237 та іншими 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, сполук азоту й органічних речовин.

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

- 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.

---

Код УКНД 77.080.01

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

---

Редактор **О. Ніколаснко**  
Технічний редактор **О. Марченко**  
Верстальник **В. Мультян**

---

Підписано до друку 19.04.2016. Формат 60 × 84 1/8.  
Ум. друк. арк. 1,86. Зам. **649** Ціна договірна.

---

Виконавець  
Державне підприємство «Український науково-дослідний і навчальний центр  
проблем стандартизації, сертифікації та якості» (ДП «УкрНДНЦ»)  
вул. Святошинська, 2, м. Київ, 03115  
Свідоцтво про внесення видавця видавничої продукції до Державного реєстру видавців,  
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції від 14.01.2006 серія ДК № 1647