

МАРГАНЕЦ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ

Метод определения содержания никеля

Metallic manganese. Method for the determination
of nickel content

ГОСТ

16698.7—71†

Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров
СССР от 17/II 1971 г. № 260 срок введения установлен

с 1/VII 1972 г.

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на металлический марганец и устанавливает фотоколориметрический метод определения содержания никеля (при содержании никеля от 0,0002 до 0,1%).

Метод основан на образовании окрашенного в вишне-красный цвет растворимого комплексного соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя — надсернистого аммония.

При содержании никеля до 0,02%, комплексное соединение никеля с диметилглиоксимом отделяют от мешающих элементов путем экстракции хлороформом.

Предварительно проводят отделение никеля от больших количеств марганца путем фракционного осаждения совместно с железом в виде сульфидов.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 16698.0—71.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Фотоэлектроколориметр типа ФЭК-М или другого типа.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—67 и 0,5 и раствор, 20%-ный раствор и разбавленная 1:1.

Натрий сернистый (сульфид натрия) по ГОСТ 2053 66, 10%-ный и 1%-ный растворы.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—67.



Гидразин сернистый по ГОСТ 5841—65.

Хлороформ (трихлорметан) по ГОСТ 3160—51.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—64 и разбавленный 1:50.

Калий-натрий виннокислиый по ГОСТ 5845—70 (сегнетова соль), 20%-ный раствор.

Натрия гидрат окиси (натр едкий) по ГОСТ 4328—66, 20%-ный раствор.

Аммоний надсернистый (персульфат) по ГОСТ 3766—64, 5%-ный раствор.

Диметилглиоксим по ГОСТ 5828—67, щелочной раствор и 1%-ный спиртовой раствор; щелочной раствор готовят следующим образом: 10 г диметилглиоксима растворяют на холоду в 1 л 5%-ного раствора едкого натра.

Железо азотнокислое по ГОСТ 4111—65, раствор, содержащий 0,0005 г железа в 1 мл.

Гидроксиламин солянокислый по ГОСТ 5456—65, 20%-ный раствор.

Кислота лимонная по ГОСТ 3652—69, 20%-ный раствор.

Метиловый оранжевый (пара-диметиламиноазобензосульфокислый натрий) по ГОСТ 10816—64, раствор 1 г/л.

Стандартный раствор никеля; готовят следующим образом: 0,1 г электролитического никеля растворяют в 5—10 мл разбавленной 1:1 азотной кислоты, кипятят для удаления окислов азота, переносят в мерную колбу вместимостью 1 л, доливают водой до метки и хорошо перемешивают.

1 мл раствора содержит 0,0001 г никеля.

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

3.1. При содержании никеля от 0,0002 до 0,001%

Навеску металлического марганца 10 г (при содержании никеля от 0,0002 до 0,0005%) и 5 г (при содержании никеля свыше 0,0005 до 0,001%) помещают в стакан вместимостью 400—500 мл и накрывают часовым стеклом. Слегка сдвинув часовое стекло, приливают небольшими порциями (во избежание разбрызгивания) 50—60 мл концентрированной соляной кислоты. После прекращения бурной реакции содержимое стакана нагревают для окончательного растворения всей навески, а затем обмывают часовое стекло и выпаривают раствор до образования влажных солей. Содержимое стакана растворяют в горячей воде, разбавляют приблизительно до 200 мл водой, прибавляют в качестве коллектора 5 мл раствора азотнокислого железа, нагревают до кипения и медленно, по каплям, прибавляют 10%-ный раствор сернистого натрия до прекращения появления черного осадка сульфида железа, содержащего никель, и появления светлого, медленно исчезающего осадка сернистого марганца. Содержимое стакана ки-

пятят в течение 5 мин, после чего дают отстояться и фильтруют через фильтр «снятая лента».

Осаждение железа и никеля считается законченным, если капли раствора сернистого натрия вызывают лишь потемнение первых порций фильтрата. Если образуется интенсивное черное окрашивание, фильтрат сливают в неотфильтрованный раствор, который снова нагревают, и остаток железа доосаждают добавлением раствора сернистого натрия. Отфильтрованный осадок сульфидов железа и никеля промывают один раз холодным 1%-ным раствором сернистого натрия, смывают с фильтра водой в тот же стакан, где велось осаждение, и растворяют основной осадок и остатки на фильтре в 20—25 мл горячего 20%-ного раствора соляной кислоты. Фильтр промывают бромной водой до исчезновения черных частиц нерастворившихся сульфидов и полного окисления железа в фильтрате. Для удаления избытка брома раствор кипятят, добавляя кристаллик сернистого гидразина и выпаривают до образования влажных солей, которые растворяют в 10—15 мл горячей воды. К охлажденному раствору прибавляют 10 мл раствора солянокислого гидроксиламина, 20 мл раствора сегнетовой соли, раствор аммиака до щелочной реакции (по лакмусовой бумаге) и 2 мл спиртового раствора диметилглиоксима. Полученный раствор (объемом около 40—60 мл) переносят в делительную воронку вместимостью 100 мл и экстрагируют хлороформом, прибавляя его по 5 мл и энергично взбалтывая каждый раз в течение 1 мин. Соединенные хлороформные экстракты в делительной воронке встряхивают с 10 мл разбавленного 1:50 аммиака и несколькими каплями раствора сегнетовой соли. Хлороформный слой отделяют и затем встряхивают 1—2 мин с 3—4 порциями по 5 мл 0,5 н раствора соляной кислоты для перевода никеля из хлороформного раствора в водный и собирают раствор в мерную колбу вместимостью 100 мл. К содержимому колбы объемом около 20 мл прибавляют 5 мл раствора сегнетовой соли, 10 мл 10%-ного раствора едкого натра, 10 мл 5%-ного раствора надсернистого аммония и 10 мл щелочного раствора диметилглиоксима. После прибавления каждого реактива растворы перемешивают. Через 10 мин (время, необходимое для развития окраски) мерную колбу заполняют водой до метки и перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоколориметре с зеленым светофильтром (область светопропускания 480—520 мкм) в кювете с толщиной слоя 50 мм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

Одновременно проводят контрольный опыт на содержание никеля в реактивах.

3.2. При содержании никеля от 0,001 до 0,02%

Навеску металлического марганца 1 г (при содержании никеля от 0,001 до 0,005%), 0,5 г (при содержании никеля свыше

0,005 до 0,01%) или 0,25 г (при содержании никеля свыше 0,01 до 0,02%) помещают в стакан вместимостью 250—300 мл и накрывают часовым стеклом. Слегка сдвинув часовое стекло, прибавляют небольшими порциями (во избежание разбрызгивания) 20—25 мл разбавленной 1:1 азотной кислоты. После прекращения выделения бурых окислов азота содержимое стакана нагревают на песчаной бане для окончательного растворения всей навески, а затем выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 20—25 мл концентрированной соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом, нагревают, а затем снова выпаривают содержимое досуха. Обработку соляной кислотой с последующим выпариванием досуха повторяют. К сухому остатку приливают 5—7 мл концентрированной соляной кислоты, нагревают до растворения солей, разбавляют небольшим количеством горячей воды и отфильтровывают кремниевую кислоту через фильтр средней плотности в стакан вместимостью 450—500 мл. Фильтр с осадком промывают несколько раз горячей водой и отбрасывают. Фильтрат разбавляют водой приблизительно до 200 мл, прибавляют раствор углекислого аммония до выпадения осадка гидрооксида железа, который растворяют, прибавляя по каплям разбавленную 1:1 соляную кислоту, нагревают до кипения и по каплям прибавляют 10%-ный раствор сернистого натрия до прекращения выделения черного осадка сульфида железа, содержащего никель, и появления светлого медленно исчезающего осадка сернистого марганца (в данном случае коллектором служит железо, содержащееся в образцах металлического марганца). Содержимое стакана кипятят в течение 5 мин, затем дают отстояться и фильтруют через фильтр «синяя лента». Осаждение железа и никеля считается законченным, если капля раствора сернистого натрия вызывает лишь потемнение первых порций фильтрата. Если образуется интенсивное черное окрашивание, фильтрат сливают в неотфильтрованный раствор, который снова нагревают, и остаток железа доосаждают добавлением раствора сернистого натрия. Осадок на фильтре и стакан промывают один раз холодным 1%-ным раствором сернистого натрия. Осадок сульфидов железа и никеля смывают горячей водой в стакан, в котором велось осаждение. Приставшие к фильтру частицы осадка растворяют в 20—25 мл царской водки, собирая стекающий с фильтра раствор в стакан с основным осадком, а затем промывают фильтр несколько раз горячей водой. Раствор кипятят до полного растворения осадка сульфидов железа и никеля и фильтруют через быстросфильтрующий фильтр. Серу на фильтре и стакан промывают несколько раз горячей водой. Раствор помещают в небольшую фарфоровую чашку, выпаривают на водяной бане досуха и двукратной обработкой концентрированной соляной кислотой по 10—15 мл с последующим выпариванием досуха, удаляют азотную кислоту. Остаток в чашке смачивают