



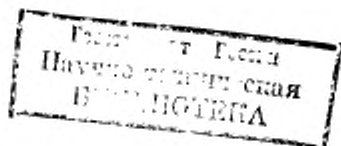
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ФЕРРОВАНДИЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

ГОСТ 13217.1—90
(ИСО 6467—80)

Издание официальное



БЗ 10—95

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

ФЕРРОВАНАДИЙ

Метод определения ванадия

Ferrovanadium.
Method for determination of vanadiumГОСТ
13217.1—90
(ИСО 6467—80)

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.91

Настоящий стандарт устанавливает потенциметрический метод определения ванадия в феррованадии при массовой доле его от 30 до 85 %.

Метод основан на окислении четырехвалентного ванадия до пятивалентного перманганатом калия с последующим титрованием пятивалентного ванадия раствором соли Мора.

Допускается проводить определение ванадия по методике международного стандарта ИСО 6467—80, приведенного в приложении.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 28473.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде порошка с размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 26201.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Установка для потенциметрического титрования с индикаторным платиновым и сравнительным вольфрамовым, хлорсеребряным или каломельным электродами.

Мешалка магнитная или механическая.

С. 2 ГОСТ 13217.1—90

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы 1:1, 1:2, 1:4 и 1:20

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³. **

Карбамид по ГОСТ 6691 или раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³, свежеприготовленный.

Вода бидистиллированная.

Калий двуххромовокислый по ГОСТ 4220, раствор с $(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0,1$ моль/дм³: 4,9032 г при необходимости перекристаллизованного и просушенного до постоянной массы при температуре 180 °С двуххромовокислого калия растворяют в 150 см³ бидистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки той же водой и перемешивают.

1 см³ раствора соответствует 0,0050942 г ванадия.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор с $(FeSO_4 \cdot (NH)_2SO_4 \cdot 6H_2O)=0,1$ моль/дм³: 39,3 г соли Мора растворяют в 500 см³ раствора серной кислоты 1:20. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по раствору двуххромовокислого калия. Для этого в стакан вместимостью 400 см³ вводят 25,0 см³ раствора двуххромовокислого калия, затем прибавляют 200 см³ воды, 30 см³ раствора серной кислоты 1:1, 8 см³ ортофосфорной кислоты и титруют раствором соли Мора до максимального изменения потенциала электрода.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (с), выраженную в граммах на кубический сантиметр ванадия, вычисляют по формуле

$$c = \frac{c_1 \cdot V_1}{V_2}, \quad (1)$$

где c_1 — массовая концентрация раствора двуххромовокислого калия, выраженная в г/см³ ванадия;

V — объем раствора двуххромовокислого калия, взятый для титрования, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора двуххромовокислого калия, см³.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 25 см³ раствора серной кислоты 1:4 и нагревают до растворения, затем приливают 2—3 см³ азотной кислоты и выпаривают содержимое стакана до выделения паров серной кислоты. После охлаждения соли растворяют при нагревании в 50 см³ воды.

Растворение навески с массовой долей кремния св. 2 % проводят в платиновой или стеклоуглеродистой чашке с добавлением 3—5 см³ фтористоводородной кислоты. После выпаривания до паров серной кислоты содержимое чашки охлаждают, перерастворяют соли в 30—40 см³ воды при нагревании и переносят раствор в стакан вместимостью 250—300 см³.

После охлаждения в стакан с раствором погружают электроды и включают мешалку. Затем вводят в раствор по каплям раствор перманганата калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Избыток перманганата калия восстанавливают раствором нитрита натрия, добавляя его по каплям до исчезновения розовой окраски перманганата калия.

После этого вносят 2 г мочевины или 20 см³ раствора мочевины, через 1 мин приливают 10 см³ ортофосфорной кислоты, 50 см³ раствора серной кислоты 1:2 и по достижении постоянного потенциала (проверяют по амперметру) титруют ванадий потенциометрически раствором соли Мора до максимального изменения потенциала электрода.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

$$X = \frac{c(V_2 - V_3)}{m} \cdot 100, \quad (2)$$

где c — массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в г/см³ ванадия;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора пробы, см³;

V_3 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески пробы, г.

4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли ванадия приведены в таблице.

Массовая доля ванадия, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 30 до 50 включ.	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
Св. 50 * 85 *	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3

ИСО 6467—80
ФЕРРОВАНАДИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ.
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает потенциометрический метод определения содержания ванадия в феррованадиях.

Метод применим к сплавам с содержанием ванадия меньше или равным 84 %.

2. Ссылка

ГОСТ 17260—87 «Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа».

3. Сущность

Растворение навески в азотной и серной кислотах. Холодное окисление ванадия (IV) до ванадия (V) перманганатом калия с небольшим избытком. Разложение избытка перманганата калия нитритом калия; избыток нитрита калия разложить мочевиной. Восстановление ванадия (V) до ванадия (IV) железом (II) методом потенциометрического титрования.

4. Реактивы

В ходе анализа используют реактивы признанного аналитического качества и воду дистиллированную или эквивалентной чистоты.

4.1. Мочевина.

4.2. Кислота азотная, ρ 1,3—1,42 г/см³.

4.3. Кислота фосфорная.

4.4. Кислота серная, 50 %-ный раствор, нейтрализованная по отношению к марганцовокислому калию добавлением этого реактива с небольшим избытком: к 400 см³ воды осторожно приливают 500 см³ серной кислоты ($\rho \approx 1,84$ г/см³), перемешивают, охлаждают, доливают водой до объема 1 дм³ и вновь перемешивают.

4.5. Калий азотистокислый, водный раствор 10 г/см³: растворяют 10 г азотистокислого калия в воде, доливают водой до объема 1 дм³ и перемешивают.

4.6. Калий марганцовокислый, водный раствор 6,3 г/см³: растворяют в воде 6,3 г марганцовокислого калия, доливают водой до объема 1 дм³ и перемешивают.

4.7. Калия бихромат, эталонный раствор, с (K₂Cr₂O₇)=0,2 моль/дм³: взвешивают с погрешностью до 0,0005 г 9,8064 г бихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С. Растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³, доливают до метки и перемешивают.

4.8. Сульфат железа (II) и аммония, титрованный раствор с (FeSO₄(NH₄)₂SO₄)=0,2 моль/дм³.

4.8.1. Приготовление

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ растворяют 78,4 г сульфата железа (II) и аммония (FeSO₄(NH₄)₂SO₄ · 6H₂O) в 500 см³ теплой воды.

Когда растворение закончится, приливают 100 см³ серной кислоты, охлаждают и доливают до метки, затем перемешивают.

4.8.2. Эталонирование

В химический стакан вместимостью 600 см³, содержащий 280 см³ воды, 10 см³ серной кислоты и 10 см³ фосфорной кислоты, вводят бюреткой 40 см³ бихромата калия. Титруют раствором сульфата железа (II) и аммония под потенциометрическим контролем. Конец реакции наступает, когда наблюдается максимальное падение потенциала около 100 мВ.

Поправочный коэффициент C получают из выражения $C = \frac{40}{V_1}$, где V_1 — объем раствора сульфата железа (II) и аммония, использованный для опыта, см³.

Концентрация этого раствора сульфата железа (II) и аммония меняется, ее проверяют перед каждой серией определений.

5. Оборудование

5.1. Химический стакан вместимостью 400 см³.

5.2. Потенциометр для точных измерений.

5.2.1. Электроды

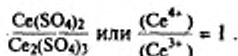
Индикаторный электрод: платиновый электрод.

Электрод с известным потенциалом: электрод Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ (насыщенный).

5.2.2. Контроль системы измерения

В период бездействия электрод с известным потенциалом погружают в насыщенный раствор сульфата калия.

Платиновый электрод периодически проверяют в стабильном окислительно-восстановительном буферном растворе. Например, можно использовать эквивалентный раствор солей церия (III) и церия (IV):



Буферный раствор готовят, растворяя в дистиллированной воде 0,330 г $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и 0,280 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. Приливают серной кислоты так, чтобы после помещения ее в мерную колбу вместимостью 1 дм³ получить кислотность, соответствующую кислотности молярного раствора серной кислоты. Реакция платинового электрода действительна, если при соединении его с электродом с известным потенциалом на милливольтметре получают значение 710—740 мВ.

5.3. Магнитная мешалка.

6. Проба

Используют порошок, проходящий через сито с размером отверстий 2,50 мм, приготовленный в соответствии с ГОСТ 17260.

7. Ход анализа

7.1. Навеска

Берут навеску массой $(0,5 \pm 0,0002)$ г.

7.2. Холостой опыт

Проводят холостой опыт параллельно определению, следуя тому же ходу анализа и используя те же реактивы.

7.3. Контрольный опыт

Надежность выполнения методики проверяют, анализируя параллельно опыту одну или несколько проб с известным содержанием ванадия.

7.4. Определение

7.4.1. В химическом стакане вместимостью 400 см³ растворяют навеску, приливают 10 см³ воды, 10 см³ азотной кислоты и 50 см³ серной кислоты; выпаривают до выделения обильных белых серных паров, затем дают остыть.

7.4.2. Вновь приливают 100 см³ воды, осторожно наливая воду на край стакана, доводят до кипения, чтобы растворить соли, дают остыть и разводят водой до объема примерно 200 см³.

7.4.3. Помешают химический стакан на магнитную мешалку, погружают электроды и помешивают, добавляют раствор перманганата калия из бюретки вместимостью 50 см³ до получения максимального потенциала, выдерживают 15 мин (стабилизация потенциала наступает при (700 ± 50) мВ.)

7.4.4. Разлагают избыток перманганата калия раствором азотистокислого калия, добавляя по капле каждые 30 с под потенциометрическим контролем. Прекращают добавку, когда падение потенциала достигнет порядка 200 мВ. Быстро добавляют приблизительно 0,2 г мочевины, затем 10 см³ фосфорной кислоты, выдерживают 5 мин для стабилизации потенциала.

7.4.5. Титруют раствором сульфата железа (II) и аммония из бюретки вместимостью 50 см³, пока не произойдет максимальное падение потенциала — около 100 мВ.

С. 8 ГОСТ 13217.1—90

8. Обработка результатов

Содержание ванадия, выраженное в процентах массы пробы, вычисляют по формуле

$$T(V_0 - V_2) \cdot C \cdot \frac{100}{m},$$

где T — постоянная 0,01019, т.е. масса ванадия, эквивалентная 1 см³ раствора сульфата железа (II) и аммония при концентрации раствора точно 0,2 моль/дм³, г;

V_0 — объем раствора сульфата железа (II) и аммония, использованный для опыта, см³;

V_2 — объем, использованный для холостого опыта, см³;

C — поправочный коэффициент раствора сульфата железа (II) и аммония;

m — масса навески, г.

9. Воспроизводимость

Пределы доверительного интервала при уровне вероятности 95 % составляют $\pm 0,20$ %.

10. Протокол опыта

Протокол должен содержать:

- а) ссылку на использованную методику;
- б) результаты и форму их выражения;
- в) особенности, выявленные в ходе опыта;
- г) операции, не предусмотренные настоящим международным стандартом или рассматриваемые как необязательные.

Приложение. (Введено дополнительно, Изм. № 1).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством металлургии СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В.Г. Мизин, Т.А. Перфильева, С.И. Ахманаев, Л.М. Клейнер,
Г.И. Гусева

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 04.05.90 № 1093

3. ВЗАМЕН ГОСТ 13217.1—79

4. Стандарт полностью соответствует ИСО 6467—80

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, приложение
ГОСТ 4197—74	2
ГОСТ 4204—77	2
ГОСТ 4208—72	2
ГОСТ 4220—75	2
ГОСТ 4461—77	2
ГОСТ 6552—80	2
ГОСТ 6691—77	2
ГОСТ 10484—78	2
ГОСТ 17260—87	Приложение (2, 6)
ГОСТ 20490—75	2
ГОСТ 26201—84	1.2
ГОСТ 28473—90	1.1

6. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

7. ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1996 г.) с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1992 г. (ИУС 8—92)

Редактор *Л. В. Афанасенко*
Технический редактор *В. Н. Прусакова*
Корректор *А. В. Прокофьева*
Компьютерная верстка *С. В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.97. Подписано в печать 10.02.97.
Усл. печ. л. 0,70. Уч.-изд. л. 0,60. Тираж 165 экз. С122. Зак. 107.

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.