

Изменение № 1 ГОСТ 12351—81 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия**Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 20.12.85 № 4657 срок введения установлен****с 01.07.86**

По всему тексту стандарта (п. 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.3, 4.1) заменить слова: «титр» на «массовая концентрация», «точка эквивалентности» на «конечная точка титрования», «двойная серноокислая соль закиси железа и аммония» на «аммоний-железо (II) серноокислый», н. на «раствор с молярной концентрацией эквивалента ...моль/дм³».

Вводная часть. Заменить значение: 0,01 на 0,005.

Пункт 2.1. Заменить слова: «Хром, мешающий определению ванадия, удаляют отгонкой в виде хлористого хромила» на «Влияние хрома, мешающего определению ванадия, устраняют связыванием хрома (III) в комплекс с уксуснокислым натрием, соосаждением ванадия на гидроксиде железа (III) после окисления хрома (III) до хромата в аммиачной среде, отгонкой хрома в виде хлористого хромила».

Пункт 2.2. Первый абзац. Заменить слово: «точность» на «заданные метрологические характеристики точности»;

третий абзац дополнить словами: «и ГОСТ 11125—84»;

седьмой абзац. Заменить слова: «2,5% и 0,05 н. растворы» на «растворы с массовой концентрацией 25 г/дм³ и с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³».

восьмой абзац. Заменить слова: «2 и 0,2 %-ные свежеприготовленные растворы» на «свежеприготовленные растворы с массовой концентрацией 20 и 2 г/дм³»;

девятый абзац дополнить словами: «и ГОСТ 14262—78»;

десятый абзац. Заменить слова: «10%-ный раствор, свежеприготовленный» на «свежеприготовленный раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³»;

дополнить абзацами: «Аммоний надсерноокислый по ГОСТ 20478—75, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³».

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199—78, раствор с массовой концентрацией 500 г/дм³»;

восемнадцатый абзац. После слов «хром по ГОСТ 5905—79» исключить слова: «1 %-ный раствор»;

двадцатый абзац. Заменить слова: «2,5 %-ный раствор марганцовокислого калия» на «раствор марганцовокислого калия (25 г/дм³)», «2,0 %-ный раствор азотистокислого натрия» на «раствор азотистокислого натрия (20 г/дм³)»;

(Продолжение см. с. 98)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12351—81)

последний абзац. Заменить слова: «0,2 %-ный раствор азотистокислого натрия» на «раствор азотистокислого натрия (2 г/дм³)».

Пункт 2.3. Третий абзац. Заменить слова: «закисного железа» на «железа (II)»;

дополнить абзацами: «При наличии в стали вольфрама навеску растворяют в присутствии 5 см³ ортофосфорной кислоты, как указано выше, в зависимости от массовой доли хрома.

При массовой доле хрома менее 7 % анализ продолжают по п. 2.3.3.

При массовой доле хрома более 7 % хром отделяют по пп. 2.3.1 или 2.3.2 и продолжают анализ по п. 2.3.3».

Пункт 2.3.1 дополнить абзацем (перед первым): «Отделение хрома отгонкой в виде хлористого хромилла»;

первый абзац. Заменить слово: «Затем» на «В раствор»;

исключить слово: «раствор»;

третий — пятый абзацы исключить.

Раздел 2 дополнить пунктами — 2.3.2, 2.3.3: «2.3.2. Соосаждение ванадия на гидроксиде железа после окисления хрома (III) до хромата в аммиачной среде

К раствору, полученному одним из способов, указанных в п. 2.3, добавляют 40—50 см³ раствора надсернического аммония, приливают аммиак до выпадения осадка гидроксидов железа и 15—20 см³ в избыток. Нагревают раствор с осадком до кипения и оставляют в теплом месте плиты до коагуляции осадка.

Горячий раствор фильтруют через фильтр средней плотности, фильтрат отбрасывают. Промывают осадок на фильтре 5—6 раз горячей водой с добавлением 3—5 см³ раствора аммиака на каждый дм³ воды до тех пор, пока фильтрат не станет бесцветным.

Осадок с фильтра смывают горячей водой в стакан, в котором проводили осаждение, фильтр промывают 2—3 раза порциями по 10—15 см³ горячей соляной кислотой (1:1) и 2—3 раза горячей водой. К полученному раствору добавляют 50 см³ серной кислоты (1:4), упаривают раствор до паров серной кислоты и охлаждают. Обмывают стенки стакана водой и вновь упаривают до паров серной кислоты. Полученные соли охлаждают и растворяют в 50—70 см³ воды. Прибавляют 1—2 см³ раствора сернического железа (II).

2.3.3. При массовой доле хрома в стали более 3 % к раствору, полученному любым из вышеописанных способов, прибавляют 10 см³ раствора уксуснокислого натрия. Раствор охлаждают до 10—20 °С и выдерживают в течение 1 ч.

К раствору, имеющему температуру не выше 20 °С, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм³ до появления розовой окраски и через 1 мин раствор азотистокислого натрия (2 г/дм³) до исчезновения розовой окраски и немедленно 10 см³ раствора мочевины.

Через 3 мин в раствор погружают выбранную пару электродов, устанавливают необходимое напряжение, включают микроамперметр, магнитную мешалку

(Продолжение см. с. 99)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12351—81)

ку и титруют амперометрически раствором соли Мора с молярной концентрацией эквивалента $0,002$ моль/дм³, прибавляя его небольшими порциями из микробюретки и отмечая показания прибора после каждого добавления титранта. По полученным данным строят кривую титрования в координатах: величина силы тока — объем титранта и находят конечную точку титрования по месту пересечения прямолинейных участков обеих ветвей кривой.

Массовую долю ванадия рассчитывают по п. 4.1».

Стандарт дополнить разделом — 2а:

«2а. Определение ванадия методом кулонометрического титрования (при массовой доле от $0,005$ до $0,25$ %)

2а.1. Сущность метода

Метод кулонометрического титрования ванадия основан на взаимодействии ванадия (V) с электрохимически генерированными ионами железа (II). Конечную точку титрования устанавливают амперометрическими с двумя поляризованными платиновыми электродами. Влияние вольфрама и хрома устраняют связыванием их в комплексе с фосфорной кислотой и уксуснокислым натрием соответственно или отделением от ванадия.

2а.2. Аппаратура, реактивы, растворы

Потенциостат, работающий в режиме заданного тока.

Установка для амперометрического титрования с двумя поляризованными индикаторными электродами.

Рабочий генераторный электрод — вольфрамовый с площадью видимой поверхности $1,0$ — $2,0$ см²; вспомогательный — платиновый, площадью $0,5$ — $1,0$ см².

Индикаторная система: два одинаковых платиновых электрода с площадью 1 см², с источником напряжения, обеспечивающим подачу напряжения на электроды не менее 100 мВ.

Секундомер по ГОСТ 5072—79.

Вольфрам металлический для генераторного электрода (чистота не менее 99 %).

Квасцы железозаммонийные по ГОСТ 4205—77, раствор с молярной концентрацией $0,5$ моль/дм³: 240 г железозаммонийных квасцов растворяют в 500 см³ воды, осторожно приливают 100 см³ серной кислоты и нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, доливают водой до 1 дм³, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности.

Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) по ГОСТ 4208—72, раствор с концентрацией 12 г/дм³: 12 г соли Мора растворяют в 400 — 500 см³ воды, осторожно приливают 50 см³ серной кислоты, охлаждают, доливают водой до 1 дм³, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр средней плотности.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или ГОСТ 14262—78, раствор с молярной концентрацией эквивалента $0,1$ моль/дм³.

Остальные реактивы и растворы по пп. 2.2 и 3.2.

2а.3. Проведение анализа

Навеску стали согласно табл. 1а растворяют по п. 2.3 в зависимости от химического состава стали. При массовой доле хрома в стали свыше 5 % его отделяют по пп. 2.3.1 или 2.3.2.

Таблица 1а

Массовая доля ванадия, %	Масса навески стали, г	Сила генераторного тока, мА
От $0,005$ до $0,02$	1 — $0,5$	$0,5$ — 1
Св. $0,02$ » $0,05$	$0,5$ — $0,25$	1 — $2,5$
» $0,05$ » $0,25$	$0,25$ — $0,1$	$2,5$ — 5

(Продолжение см. с. 100)

К раствору, полученному любым из указанных способов в п. 2.3, приливают 1—2 см³ раствора соли Мора.

Для сталей, легированных хромом, к полученному раствору приливают 10 см³ раствора уксуснокислого натрия и выдерживают в течение 1 ч.

Стакан с анализируемым раствором устанавливают на мешалку, включают перемешивание, прибавляют 10 см³ раствора железоаммонийных квасцов, по каплям приливают раствор марганцовокислого калия (25 г/дм³) до устойчивой в течение 1 мин розовой окраски раствора. Через 1—2 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия (20 г/дм³) до полного исчезновения розовой окраски и немедленно 1—2 г мочевины.

В стакан опускают генераторный и индикаторные электроды, накладывают на индикаторные электроды напряжение поляризации 50—100 мВ. В другой стакан, заполненный серной кислотой с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³, опускают вспомогательный платиновый электрод и замыкают цепь солевым мостиком, заполненным серной кислотой той же концентрации.

Отмечают начальное положение индикатора измерительного прибора, включенного в систему индикации конечной точки титрования. Одновременно включают генераторный ток и секундомер. Электролиз ведут до тех пор, пока индикатор измерительного прибора не начнет отклоняться от первоначального положения. Выключают генераторный ток, одновременно останавливая секундомер, записывают показания индикаторного тока и времени, включают генераторный ток и секундомер 4—5 раз на 3—10 с, каждый раз записывая показания.

Строят график зависимости индикаторного тока от времени и находят время, соответствующее конечной точке титрования, по месту пересечения прямолинейных участков обеих ветвей кривой.

Массовую долю ванадия рассчитывают по п. 4.1».

Пункт 3.2. Первый абзац. Заменить слова: «точность определения» на «заданные метрологические характеристики точности определения ванадия»;

пятый, шестой абзацы. Заменить слова: «0,2 %-ный раствор» на «раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³»;

шестой абзац. Исключить слова: «0,2 %-ного».

Пункт 3.3. Второй абзац. Исключить слова: «Для восстановления частично окисленного хрома»;

заменить слова: «закисного железа» на «железа (II)» (2 раза), «белая лента» на «средней плотности»;

исключить слова: «Затем прибавляют 40—50 см³ хлорной кислоты, раствор нагревают до окисления хрома и отгоняют хлористый хромил, как указано в п. 2.3»;

третий абзац исключить;

дополнить абзацами (после четвертого): «Допускаются другие способы растворения навесок, обеспечивающие полное разложение пробы и не требующие внесения изменений в дальнейшие стадии анализа.

При массовой доле хрома более 7 % отделяют хром от ванадия как указано в пп. 2.3.1 или 2.3.2»;

пятый абзац дополнить словами: «При массовой доле хрома в стали более 3 % к раствору прибавляют 10 см³ раствора уксуснокислого натрия и выдерживают 1 ч»;

шестой абзац. Исключить слова: «2,5 %-ный»; «2 %-ный»;

после слов «раствор марганцовокислого калия» дополнить значением: (25 г/дм³), после слов «раствор азотистокислого натрия» дополнить значением: (20 г/дм³);

дополнить абзацем: «Массовую долю ванадия рассчитывают по п. 4.1»

Пункт 4.1 изложить в новой редакции: «4.1. Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляют по формулам

при объемном амперометрическом, потенциометрическом или визуальном титровании

$$X = \frac{v \cdot T \cdot 100}{m},$$

(Продолжение см. с. 101)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12351—81)

где V — объем раствора соли Мора, соответствующий конечной точке титрования см^3 ;

T — массовая концентрация соли Мора, выраженная в г/см^3 ванадия;

m — масса навески стали, г;

при кулонометрическом титровании

$$X = \frac{K \cdot I \cdot t \cdot 100}{m} ,$$

где $K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} = 0,0005283$;

(Продолжение см. с. 102)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12351—81)

F — число Фарадея ($F=96500$ Кл);

A — атомная масса ванадия ($A=50,95$ г);

n — число электронов, участвующих в восстановлении ванадия ($n=1$);

I — сила генераторного тока, А;

t — время, соответствующее конечной точке титрования, с;

m — масса навески пробы, г.

Пункт 4.2. Таблица 2. Заменить слова: «От 0,01» на «Св. 0,01»;

дополнить значениями: графу «Массовая доля ванадия, %» — «От 0,005 до 0,01»;

графу «Абсолютные допускаемые расхождения, %» — 0,004.

(ИУС № 4 1986 г.)