



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 vanadium**ГОСТ**
13217.1—90
(ИСО 6467—80)

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.91

Настоящий стандарт устанавливает потенциометрический 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 потенциометрического титрования с индикаторным платиновым и сравнительным вольфрамовым, хлорсеребряным или каломельным электродами.

Мешалка магнитная или механическая.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

© Издательство стандартов, 1990
© ИПК Издательство стандартов, 1997
Переиздание с изменениями

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 двухромовокислый по ГОСТ 4220, раствор с $c(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7)=0,1$ моль/дм³: 4,9032 г при необходимости перекристаллизованного и просушенного до постоянной массы при температуре 180 °С двухромовокислого 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 сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор с $c(FeSO_4 \cdot (NH)_2SO_4 \cdot 6H_2O)=0,1$ 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 двухромовокислого калия. Для этого в стакан вместимостью 400 см³ вводят 25,0 см³ раствора двухромовокислого 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

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

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 феррованадии.

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.

С. 6 ГОСТ 13217.1—90

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

4.7. Калия бихромат, эталонный раствор, $c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0,2$ 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 $c(\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)=0,2$ моль/дм³.

4.8.1. Приготовление

В мерной колбе вместимостью 1 дм³ растворяют 78,4 г сульфата железа (II) и аммония ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 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

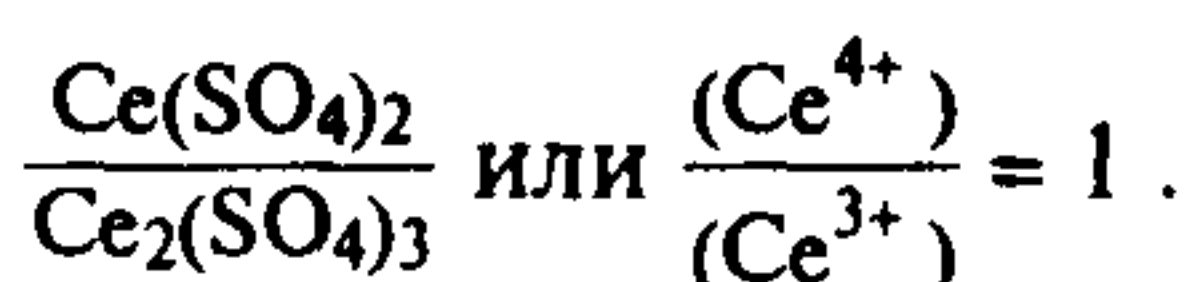
Индикаторный электрод: платиновый электрод.

Электрод с известным потенциалом: электрод $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (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. Помещают 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.