УДК 622.349.42 : 543.06 : 006.354 Группа А39

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

РУДЫ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫЕ, КОНЦЕНТРАТЫ, АГЛОМЕРАТЫ И ОКАТЫШИ ЖЕЛЕЗОВАНАДИЕВЫЕ

Методы определения пятиокиси ванадия

Titanomagnetite ores, ironvanadium concentrates, agglomerates and pellets. Methods for determination of vanadium pentoxid

ГОСТ 18262.9—88

ОКСТУ 0727

Срок действия с 01.01.90
до 01.01.2000

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на титаномагнетитовые руды, железованадиевые концентраты, агломераты и окатыши и устанавливает фотометрический метод определения пятиокиси ванадия при массовой доле от 0,05 до 0,6% и потенциометрический метод при массовой доле от 0,1 до 1,5%.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 18262.0.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на образовании окрашенного в желтый цвет фосфорнованадиевовольфрамового комплексного соединения в слабокислом растворе. Мешающие компоненты отделяют сплавлением навески с окислительно-щелочным плавнем и выщелачиванием образовавшегося ванадата натрия водой.

2.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 700 °С

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр (абсорбциометр).

Тигли железные, фарфоровые по ГОСТ 9147 или стеклоуглеродные.

Натрий углекислый по ГОСТ 83.

Натрия перекись.

gost.e-ecolog.ru

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная 1:1.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:9.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 25 г/дм³.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор массовой концентрации 1 г/дм³.

Натрий вольфрамовокислый 2-водный по ГОСТ 18289, раствор массовой концентрации 100 г/дм³.

Водорода перекись по ГОСТ 10929, 1%-ный и 3%-ный (1:*V*) растворы (свежеприготовленные).

Ванадия пятиокись, ос. ч.

Стандартные растворы ванадия.

Раствор А готовят следующим образом: 1,000 г пятиокиси ванадия, предварительно прокаленной при 500 °С, растворяют в 60 см³ серной кислоты, разбавленной 1:2, приливают 5 см³ азотной кислоты, раствор кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до появления паров серного ангидрида. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают раствор до паров серного ангидрида. Приливают 100 см³ воды при перемешивании, после охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,0001 г пятиокиси ванадия;

Раствор Б готовят следующим образом: 10 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,00002 г пятиокиси ванадия.

Метиловый оранжевый, 4-(деметиламино)-азо-бензол-4-сульфокислоты натриевая соль, индикатор, раствор 1 г/дм³.

2.2. Проведение анализа

2.2.1. Масса навески руды, концентрата, агломерата или окатышей в зависимости от массовой доли пятиокиси ванадия указана в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля пятиокиси ванадия, %	Масса навески, г
От 0,05 до 0,1 включ.	0,5
Св. 0,1 » 0,2 »	0,25
» 0,2 » 0,5 »	0,1

2.2.2. Навеску помещают в железный, фарфоровый или стеклоуглеродный тигель, в который предварительно насыпают 3—4 г

углекислого натрия. В тигель прибавляют 3—4 г перекиси натрия, тщательно перемешивают и сплавляют в муфельной печи при 650—700 °С в течение 1—2 мин с момента расплавления. Тигель с плавом после охлаждения помещают в стакан вместимостью 300—400 см³ и выщелачивают плав в 50—70 см³ воды. Тигель извлекают из стакана, обмывают водой. Если раствор окрашен в зеленый цвет, приливают по каплям 3%-ный раствор перекиси водорода до полного обесцвечивания раствора и кипятят в течение 5—7 мин. Раствор охлаждают, переливают вместе с осадком в мерную колбу вместимостью 200 см³, доливают до метки водой и перемешивают. После отстаивания осадка раствор фильтруют через сухой фильтр в сухой стакан, отбрасывая первую порцию фильтрата.

2.2.3. Аликвоту фильтрата 50 см³ переносят в стакан вместимостью 100 см³, нейтрализуют по индикатору метиловому оранжевому соляной кислотой, разбавленной 1:1, до изменения окраски индикатора и приливают ее в избыток 2—3 см³. Раствор выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 3 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1, 5—7 см³ воды и нагревают до растворения солей. Раствор фильтруют через фильтр средней плотности, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 см³, и промывают стакан и фильтр 3—5 раз водой.

2.2.4. К раствору, объем которого должен быть примерно 30—40 см³, приливают 0,5 см³ 1%-ного раствора перекиси водорода и перемешивают. Затем при перемешивании, по каплям, прибавляют раствор марганцовокислого калия до появления неисчезающей окраски, через 3—5 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия до полного обесцвечивания раствора и 1—2 капли в избыток. К раствору приливают 2 см³ фосфорной кислоты, перемешивают, приливают при перемешивании 1 см³ раствора вольфрамовокислого натрия, доливают до метки водой и вновь перемешивают.

Оптическую плотность раствора измеряют через 10 мин на спектрофотометре при длине волны 400 нм или на фотоэлектроколориметре в интервале длин волн 400—430 нм. В качестве раствора сравнения применяют воду.

2.2.5. Для внесения поправки на содержание пятиокиси ванадия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта находят содержание пятиокиси ванадия по градуировочному графику.

2.2.6. Для построения градуировочного графика в шесть стаканов из семи вместимостью 100 см³, содержащих по 50 см³ раствора контрольного опыта, приливают 2; 3; 4; 5; 6 и 7 см³ стандарт-

ного раствора Б, что соответствует 0,00004; 0,00006; 0,00008; 0,00010; 0,00012 и 0,00014 г пятиокиси ванадия. Растворы нейтрализуют соляной кислотой, разбавленной 1:1, по индикатору метиловому оранжевому до изменения окраски и приливают в избыток 2—3 см³ раствора соляной кислоты. Далее поступают, как указано в пп. 2.2.3, 2.2.4.

Раствор седьмой колбы, не содержащий стандартного раствора ванадия, служит раствором контрольного опыта для градуировочного графика.

По найденным значениям оптической плотности растворов для градуировочного графика за вычетом оптической плотности раствора контрольного опыта и соответствующим концентрациям ванадия строят градуировочный график.

2.3. Обработка результатов

2.3.1. Массовую долю пятиокиси ванадия ($X_{V_2O_5}$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{V_2O} = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса пятиокиси ванадия в объеме раствора, используемого для измерения, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески высушенной пробы в объеме раствора, используемого для измерения, г.

2.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0{,}95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля пятиокиси ванадия, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %
От 0,05 до 0,1 включ.	0,015
Св. 0,1 » 0,2 »	0,025
» 0,2 » 0,5 »	0,03
» 0,5 » 1,0 »	0,04
» 1,0 » 1,5 »	0,05

3. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

Метод основан на окислении четырехвалентного ванадия до пятивалентного марганцовокислым калием и последующем потенциометрическом титровании его раствором двойной сернокислой соли закиси железа и аммония.

3.1. Аппаратура и реактивы

Печь муфельная с терморегулятором, обеспечивающая температуру нагрева не менее 700 °С.

Потенциометрическая установка любого типа с электродами платина-вольфрамовый или платина-насыщенный каломельный.

Тигли железные или никелевые.

Натрия перекись.

Мочевина по ГОСТ 6691.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:1, 1:2, 1:9, 1:19.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор массовой концентрации 35 г/дм³.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор массовой концентрации 25 г/дм³.

Ванадия пятиокись, ос. ч.

Стандартные растворы ванадия, приготовленные следующим образом:

Раствор А. 1,0000 г пятиокиси ванадия, предварительно прокаленной при температуре 500 °С до постоянной массы, растворяют в 60 см³ серной кислоты, разбавленной 1:2, при нагревании, добавляют 5 см³ азотной кислоты, раствор кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до появления паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и вновь выпаривают раствор до паров серной кислоты. Приливают 100 см³ воды при перемешивании, после охлаждения раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. 1 см³ раствора А соответствует 0,001 г пятиокиси ванадия.

Раствор Б. 50 см³ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают до метки серной кислотой, разбавленной 1:9, и перемешивают. 1 см³ раствора Б соответствует 0,0001 г пятиокиси ванадия.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, раствор 0,2 г/дм³. Если реактив имеет квалификацию «ч. д. а.» или «х. ч.», его следует перекристаллизовать следующим образом: 100 г двухромовокислого калия растворяют в 100 см³ воды при нагревании до кипения. Энергично перемешивая, раствор переливают тонкой струей в фарфоровую чашку для получения мелких кристаллов. Охлаждают раствор холодной водой и выпавшие кристаллы отфильтровывают с отсасыванием на воронке с пористой пластинкой, сушат 2—3 ч при 100—150 °С, растирают в порошок и окончательно высушивают при 180—200 °С в течение 10—12 ч. Перекристаллизацию реактива квалификации «ч. д. а.» повторяют.

Навеску двухромовокислого калия, перекристаллизованного (при необходимости) и высушенного при 180—200 °С массой 1,000 г, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в воде, доливают водой до метки и перемешивают. 1 см³ раствора содержит 0,0002 г двухромовокислого калия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, растворы массовой концентрации 40 г/дм³, 4 г/дм³ и 2 г/дм³. Навеску сернокислого железа (II) — аммония: 40,4 или 2 г растворяют в 300 см³ серной кислоты, разбавленной 1:19. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1000 дм³, доливают этой же кислотой до метки и перемешивают.

Массовую концентрацию растворов соли Мора 4 и 2 г/дм³ устанавливают или по двухромовокислому калию или по стандартному раствору ванадия.

Для установления массовой концентрации раствора соли Мора в стакан вместимостью 400 см³ помещают 10—15 см³ стандартного раствора ванадия Б (для раствора соли Мора массовой концентрации 2 г/дм³) или 5—10 см³ стандартного раствора ванадия А (для раствора соли Мора массовой концентрации 4 г/дм³), доливают водой до объема примерно 120 см³, приливают 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и титруют соответствующим раствором соли Мора, как указано в п. 3.2.2.

Массовую концентрацию (C) раствора соли Мора в граммах пятиокиси ванадия на кубический сантиметр, установленную по стандартному раствору ванадия, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m}{V - V_1},$$

где m — масса пятиокиси ванадия в аликвоте стандартного раствора, г;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

Массовую концентрацию раствора соли Мора по двухромовокислому калию устанавливают следующим образом.

В стакан вместимостью 300—400 см³ помещают 10 см³ раствора двухромовокислого калия (для раствора соли Мора массовой концентрации 2 г/дм³) или 20 см³ (для раствора соли Мора массовой концентрации 4 г/дм³), доливают водой до объема примерно 100 см³, приливают 30 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и титруют соответствующим раствором соли Мора, как указано в п. 3.2.2.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (C) в граммах пятиокиси ванадия на кубический сантиметр, установленную по двухромовокислому калию, вычисляют по формуле

$$C = \frac{m \cdot 1,8546}{V - V_1},$$

где m — масса двухромовокислого калия в аликвоте стандартного раствора, г;

1,8546 — коэффициент пересчета двухромовокислого калия на пятиокись ванадия;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование двухромовокислого калия, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³.

3.2. Проведение анализа

3.2.1. Навеску массой 0,5—1 г помещают в железный или никелевый тигель, перемешивают с 4—5 г перекиси натрия, покрывают сверху еще 1 г перекиси натрия и сплавляют при 650—700 °С до получения однородного плава.

После охлаждения тигель с плавом помещают в стакан вместимостью 300—400 см³, выщелачивают плав в 70—80 см³ воды. Тигель извлекают из стакана, обмывают водой. К раствору осторожно приливают 50 см³ серной кислоты, разбавленной 1:1, и перемешивают.

Затем по каплям добавляют раствор марганцовокислого калия до появления розовой окраски. К охлажденному раствору добавляют 10 см³ раствора соли Мора (40 г/дм³) и вновь добавляют раствор марганцовокислого калия до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 5 мин. Затем приливают по каплям раствор азотистокислого натрия до исчезновения розовой окраски, прибавляют 2 г мочевины, перемешивают и оставляют на 1 мин. В раствор опускают электроды платина-вольфрамовый или платина-насыщенный каломельный, включают мешалку и титруют раствором соли Мора массовой концентрации 4 или 2 г/дм³ до максимального скачка потенциала.

Для внесения поправки на содержание пятиокиси ванадия в реактивах через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

3.3. Обработка результатов

3.3.1. Массовую долю пятиокиси ванадия ($X_{V_2O_5}$) в процентах вычисляют по формуле

$$X_{V_2O_5} = \frac{C(V-V_1)\cdot 100}{m},$$

где C — массовая концентрация раствора соли Мора по пятиокиси ванадия, г/см³;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование анализируемого раствора, см³;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см³;

m — масса навески высушенной пробы, г.

3.3.2. Абсолютное допускаемое расхождение между результатами двух определений при доверительной вероятности $P=0,95$ не должно превышать величины, указанной в табл. 2.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. **РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН** Министерством черной металлургии СССР

ИСПОЛНИТЕЛИ

И. М. Кузьмин, Л. В. Камаева (руководитель темы), **Н. А. Зобнина, Н. Н. Шавкунова, Ю. В. Баринов, К. Е. Юрочкина**

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ** Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.12.88 № 4190

3. Срок первой проверки — 1998 г.
Периодичность проверки — 8 лет

4. **ВЗАМЕН ГОСТ 18262.9—72**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 83 -79	2.1	ГОСТ 6552—80	2.1
ГОСТ 3118—77	2.1	ГОСТ 6691 -77	3.1
ГОСТ 4197—74	2.1, 3.1	ГОСТ 9147—80	2.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1	ГОСТ 10929—76	2.1
ГОСТ 4208—72	3.1	ГОСТ 18262.0—88	1
ГОСТ 4220—75	3.1	ГОСТ 18289—78	2.1
ГОСТ 4461 —77	2.1, 3.1	ГОСТ 20490 -75	2.1. 3.1

gost.e-ecolog.ru