ГОСТ 14657.13—96
(ИСО 9208—89)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Методы определения оксида ванадия (V)

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Межгосударственным техническим комитетом 99 «Алюминий», Всероссийским алюминиево-магниевым институтом (АО ВАМИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 9 от 12 апреля 1996 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Российская Федерация	Госстандарт России
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Украина	Госстандарт Украины

3 Приложение А настоящего стандарта представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 9208—89 «Алюминиевые руды. Определение содержания ванадия. Спектрофотометрический метод с БФГА»

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 17 декабря 1997 г. № 415 межгосударственный стандарт ГОСТ 14657.13—96 (ИСО 9208—89) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 14657.13—78

6 ПЕРЕИЗДАНИЕ

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БОКСИТ

Методы определения оксида ванадия (V)

Bauxite. Methods for determination of vanadium oxide (V) content

Дата введения 1999—01—01

1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт распространяется на боксит и устанавливает методы определения оксида ванадия:

фотометрический с БФГА — при массовой доле оксида ванадия от 0,005 % до 0,5 %;

фотометрический фосфорновольфраматный — при массовой доле оксида ванадия от 0,04 % до 0,5 %;

атомно-абсорбционный — при массовой доле оксида ванадия от 0,05 % до 0,5 %;

фотометрический с БФГА — при массовой доле оксида ванадия от 0,005 % до 0,4 % по ИСО 9208, приведен в приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:
ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия
ГОСТ 804—93 Магний первичный в чушках. Технические условия
ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия
ГОСТ 4197—74 Натрий азотистокислый. Технические условия
ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4530—76 Кальций углекислый. Технические условия
ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия
ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия
ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый. Технические условия
ГОСТ 9336—75 Аммоний ванадиевокислый мета. Технические условия
ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11069—74 Алюминий первичный. Марки
ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа
ГОСТ 14657.12—96 Боксит. Методы определения оксида хрома (III)
ГОСТ 18289—78 Натрий вольфрамовокислый 2-водный. Технические условия
ГОСТ 19807—91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки
ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 14657.0.

Издание официальное

4 Фотометрический метод

Метод основан на образовании в сернокислом растворе окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения ванадия (V) с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином (БФГА), которое экстрагируют хлороформом.

4.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор 1:1 и раствор с молярной концентрацией эквивалента 8 моль/дм^3.

N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, раствор с массовой долей 0,1 % в хлороформе.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой долей 0,6 %.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 1 %.

Хлороформ.

Индикаторная бумага конго.

Ванадия пятиокись.

Стандартные растворы ванадия.

Раствор А: 0,2500 г пятиокиси ванадия, предварительно прокаленной при температуре 500 °С и охлажденной в эксикаторе, растворяют в 8 см^3 раствора гидроксида натрия, затем раствор подкисляют 10 см^3 раствора серной кислоты 1:1, переливают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,00025 г оксида ванадия (V).

Раствор Б: пипеткой отбирают 20 см^3 раствора А в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,00001 г оксида ванадия (V).

Раствор готовят перед употреблением.

4.2 Проведение анализа

4.2.1 В делительную воронку вместимостью 250 см^3 отбирают пипеткой в зависимости от массовой доли ванадия 2—50 см^3 раствора, приготовленного по ГОСТ 14657.12, и осторожно по каплям нейтрализуют раствор раствором серной кислоты 1:1 в присутствии бумаги конго. К раствору приливают 17,0 см^3 раствора серной кислоты 1:1, воды до объема 70 см^3 и для окисления ванадия по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски.

Через 5 мин в делительную воронку приливают 10 см^3 раствора N-бензоил-N-фенилгидроксиламина, затем 32 см^3 соляной кислоты. Соляную кислоту приливают непосредственно перед экстракцией цветного комплекса. Поэтому реактив и соляную кислоту приливают вначале только в один раствор и затем сразу экстрагируют. Раствор встряхивают 1 мин и после разделения фаз сливают хлороформную фазу в сухую мерную колбу вместимостью 50 см^3, не допуская попадания водной фазы.

Экстрагирование повторяют с 10 см^3 хлороформа, сливая хлороформную фазу в ту же мерную колбу. Экстракт в мерной колбе доливают до метки хлороформом и перемешивают.

Если в пробе содержится хром в количестве, превышающем содержание ванадия в 10 раз, что заметно по коричневой окраске хлороформных экстрактов, то его перед окислением ванадия восстанавливают в сернокислой среде, приливая 0,5 см^3 пероксида водорода.

Оптическую плотность раствора измеряют на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 526 нм.

Раствором сравнения служит хлороформ.

Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт.

По оптической плотности испытуемого раствора с учетом контрольного опыта определяют массу оксида ванадия (V) по градуировочному графику.

4.2.2 Для построения градуировочного графика в делительные воронки вместимостью по 250 см^3 каждая из микробюретки приливают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005 г оксида ванадия (V). В каждую делительную воронку приливают по 17,0 см^3 раствора серной кислоты 1:1, воды до объема 70 см^3 и далее анализ продолжают, как указано в 4.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который ванадий не добавляли.

По полученной оптической плотности растворов и известным массам оксида ванадия (V) строят градуировочный график.

4.3 Обработка результатов

4.3.1 Массовую долю оксида ванадия (V) X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где m_1 — масса оксида ванадия (V), найденная по градуировочному графику, г;

V — общий объем раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески боксита, г.

4.3.2 Результаты анализа рассчитывают до четвертого и округляют до третьего десятичного знака при массовой доле оксида ванадия (V) от 0,005 % до 0,050 % включительно и рассчитывают до третьего и округляют до второго десятичного знака при массовой доле оксида ванадия (V) свыше 0,05 %.

4.3.3 Допускаемое расхождение результатов параллельных определений и результатов анализа не должно превышать значения, указанного в таблице 1.

Таблица 1

Массовая доля оксида ванадия (V),%	Допускаемое расхождение,% абс.	
	Сходимость	Воспроизводимость
От 0,005 до 0,010 включ.	0,002	0,003
Св. 0,010 » 0,050 »	0,004	0,006
» 0,05 » 0,20 »	0,01	0,02
» 0,20 » 0,50 »	0,03	0,04

5 Фотометрический фосфорновольфраматный метод

Метод основан на образовании окрашенного в зеленовато-желтый цвет комплексного соединения ванадия с фосфорновольфрамовой кислотой и измерении оптической плотности раствора при длине волны 400 нм.

5.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор 1:6.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, раствор 1:2.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, раствор с массовой долей 3 %.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой долей 4 %.

Натрия гидроксид по ГОСТ 4328, раствор с массовой долей 5 %.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой долей 0,1 %.

Натрий вольфрамовокислый по ГОСТ 18289, раствор с массовой долей 10 %.

Метиловый оранжевый, раствор с массовой долей 1 %.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336.

Стандартные растворы ванадия.

Раствор А: 1,2863 г ванадата аммония растворяют в воде, содержащей 20 см^3 азотной кислоты, в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г оксида ванадия (V).

Раствор Б: 25 см^3 раствора А переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора Б содержит 0,0001 г оксида ванадия (V).

Раствор готовят перед применением.

5.2 Проведение анализа

5.2.1 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 в зависимости от массовой доли ванадия отбирают пипеткой 25—50 см^3 раствора, приготовленного по ГОСТ 14657.12, осторожно по каплям нейтрализуют раствор раствором серной кислоты в присутствии метилового оранжевого и приливают избыток ее 3 см^3. Приливают 0,5 см^3 пероксида водорода и перемешивают до исчезновения синей окраски надхромовой кислоты. Для окисления ванадия приливают по каплям раствор марганцовокислого калия до устойчивой розовой окраски раствора. Через 2—3 мин приливают по каплям при перемешивании раствор азотистокислого натрия до обесцвечивания раствора.

Затем приливают 2 см^3 раствора ортофосфорной кислоты, 2 см^3 раствора вольфрамовокислого натрия, разбавляют водой до метки и перемешивают.

Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре или спек-

трофотометре, учитывая, что максимум светопоглощения растворов соответствует длине волны 400 нм.

Раствором сравнения служит раствор контрольного опыта, проведенный через все стадии анализа.

Массу оксида ванадия находят по градуировочному графику.

5.2.2 Для построения градуировочного графика в семь мерных колб вместимостью 50 см^3 каждая приливают 0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 6,0 см^3 стандартного раствора Б, что соответствует 0; 0,0001; 0,0002; 0,0003; 0,0004; 0,0005 и 0,0006 г оксида ванадия. В каждую из колб приливают по 3 см^3 раствора серной кислоты, 2 см^3 раствора ортофосфорной кислоты и далее анализ продолжают, как указано в 5.2.1.

Раствором сравнения служит раствор, в который ванадий не добавляли.

По полученной оптической плотности растворов и соответствующим им массам оксида ванадия строят градуировочный график.

5.3 Обработка результатов

5.3.1 Массовую долю оксида ванадия X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1},$$

где m_1 — масса оксида ванадия, найденная по градуировочному графику, г;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

V — общий объем раствора, см^3;

m — масса навески боксита, г.

5.3.2 Расчет результатов анализа — по 4.3.2.

5.3.3 Допускаемое расхождение результатов параллельных определений и результатов анализа — по 4.3.3.

6 Атомно-абсорбционный метод

Метод основан на разложении пробы сплавлением с карбонатом и тетраборатом натрия, выщелачивании плава в соляной кислоте и измерении атомной абсорбции ванадия в стехиометрическом пламени ацетилен — закись азота при длине волны 318,4 нм.

6.1 Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрометр атомно-абсорбционный со всеми принадлежностями и источником излучения для ванадия.

Ацетилен растворенный газообразный технический по ГОСТ 5457.

Закись азота.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 и раствор 1:1.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Алюминий марки А995 по ГОСТ 11069, стружка; стружку очищают в ацетоне, затем высушивают в сушильном шкафу при 100 °С в течение 3—5 мин и охлаждают в эксикаторе.

Железо карбонильное.

Магний по ГОСТ 804.

Титан металлический по ГОСТ 19807.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336.

Стандартный раствор ванадия: 0,1608 г ванадиевокислого аммония растворяют в 20 см^3 раствора соляной кислоты при нагревании. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают.

1 см^3 раствора содержит 0,0005 г оксида ванадия (V).

Раствор-фон Г: 60 г углекислого натрия и 20 г пиросернокислого калия помещают в стакан вместимостью 500 см^3, растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор-фон Д: 2,7 г алюминия, 1,8 г железа, 0,05 г магния и 0,4 г углекислого кальция помещают в стакан вместимостью 400 см^3, растворяют в 70 см^3 раствора соляной кислоты при нагревании. Отдельно при нагревании растворяют 0,1 г металлического титана в 20 см^3 раствора соляной кислоты и приливают к раствору, содержащему алюминий, железо, магний и кальций. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 см^3, доливают до метки раствором соляной кислоты и перемешивают.

6.2 Проведение анализа

6.2.1 *Определение массовой доли оксида ванадия с помощью градуировочного графика*

6.2.1.1 Для анализа используют раствор пробы и раствор контрольного опыта, приготовленные по ГОСТ 14657.12, 5.2.1.1.

Измеряют атомную абсорбцию ванадия в растворе пробы параллельно с растворами для построения градуировочного графика и контрольного опыта в стехиометрическом пламени ацетилен — закись азота при длине волны 318,4 нм при десятикратном увеличении сигнала.

Массу оксида ванадия находят по градуировочному графику, учитывая поправку контрольного опыта.

6.2.1.2 Для построения градуировочного графика в шесть мерных колб вместимостью 250 см^3 каждая отбирают по 25 см^3 раствора-фона Д, по 50 см^3 раствора-фона Г и добавляют 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10 см^3 стандартного раствора, что соответствует 0; 0,0005; 0,001; 0,002; 0,003; 0,005 г оксида ванадия (V). Колбы доливают водой до метки и перемешивают.

Измеряют атомную абсорбцию ванадия в растворах для построения градуировочного графика непосредственно до и после измерения атомной абсорбции ванадия в растворе пробы. Из значений атомной абсорбции растворов для построения градуировочного графика вычитают значение атомной абсорбции раствора, не содержащего стандартный раствор ванадия, и по полученным значениям и соответствующим им массам оксида ванадия строят градуировочный график.

6.2.2 *Определение массовой доли оксида ванадия методом добавок*

6.2.2.1 Для анализа используют раствор пробы и раствор контрольного опыта, приготовленные по ГОСТ 14657.12, 5.2.2.1.

В зависимости от массовой доли оксида ванадия в соответствии с таблицей 2 отбирают пять одинаковых аликвотных частей испытуемого раствора и переносят в пять мерных колб вместимостью 50 см^3 каждая. Во все колбы, кроме первой, добавляют соответственно 2,0; 4,0; 10,0 и 20,0 см^3 раствора В, что составляет 0,00001; 0,00002; 0,00005 и 0,0001 г оксида ванадия (V). Колбы доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор контрольного опыта разбавляют аналогично раствору пробы без добавления стандартного раствора ванадия.

Таблица 2

Массовая доля оксида ванадия, %	Объем аликвотной части, см^3
0,05—0,2	20
0,2—0,4	10
0,4—0,5	5

Измеряют атомную абсорбцию пяти растворов пробы параллельно с раствором контрольного опыта в стехиометрическом пламени ацетилен — закись азота при длине волны 318,4 нм. Из значений атомной абсорбции растворов пробы вычитают атомную абсорбцию раствора контрольного опыта.

Затем строят график зависимости атомной абсорбции пяти растворов пробы от массы добавленного оксида ванадия. Полученную прямую экстраполируют до пересечения с осью абсцисс. Отрезок, отсеченный на этой оси, равен массе оксида ванадия в растворе пробы.

6.3 Обработка результатов

6.3.1 Массовую долю оксида ванадия (V) X, %, при определении с помощью градуировочного графика вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса оксида ванадия (V) в растворе пробы, найденная по градуировочному графику (6.2.1.2), г;

m — масса навески боксита, г.

6.3.2 Массовую долю оксида ванадия (V) X, %, при определении методом добавок вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot V_1}{m \cdot V} \cdot 100,$$

где m_1 — масса оксида ванадия (V) в растворе пробы, найденная по графику (6.2.2.1), г;

V_1 — объем основного раствора, см^3;

V — объем аликвотной части раствора, см^3;

m — масса навески боксита, г.

6.3.3 Результаты анализа рассчитывают до третьего и округляют до второго десятичного знака.

6.3.4 Допускаемое расхождение результатов параллельных определений и результатов анализа не должно превышать значения, указанного в таблице 3.

Таблица 3

Массовая доля оксида ванадия (V),%	Допускаемое расхождение,% абс.	
	Сходимость	Воспроизводимость
От 0,05 до 0,20 включ. » 0,20 » 0,50 »	0,01 0,03	0,02 0,05

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(рекомендуемое)

Фотометрический метод с БФГА (ИСО 9208—89)

А.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод определения ванадия в алюминиевых рудах с применением БФГА. Метод распространяется на руды с массовой долей от 0,005 % до 0,4 % пентоксида ванадия.

А.2 Ссылки

ГОСТ 8.010—90* Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ 8.207—76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов измерений

ГОСТ 14657.0—96 (ИСО 8558—85) Боксит. Общие требования к методам химического анализа

А.3 Сущность метода

Разложение навески спеканием с последующим сплавлением с пероксидом натрия. Растворение плава в воде и отделение гидраксидов титана и железа фильтрованием. Подкисление и разбавление фильтрата. Окисление ванадия до пятивалентного состояния перманганатом калия в аликвотной части раствора.

Экстракция ванадия в виде комплекса с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином хлороформом из солянокислого раствора. Определение массовой доли ванадия в экстракте спектрофотометрическим методом.

А.4 Реактивы

Для проведения анализа используют только реактивы квалификации «ч.д.а.» и дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

А.4.1 Натрия пероксид

Для анализа используют только сухие непылящие гранулы или порошок, имеющие окраску от белой до бледно-желтой.

Примечание — Пероксид натрия должен быть защищен от влаги. Не допускается применять реактив с признаками агломерации.

А.4.2 Железа (III) оксид с массовой долей Fe_2O_3 менее 0,001 %, порошок.

А.4.3 Натрия сульфат, раствор 10 г/дм^3.

10 г безводной соли растворяют в 1000 см^3 воды.

А.4.4 Натрия сульфат, раствор 30 г/дм^3.

30 г безводного сульфита натрия растворяют в 1000 см^3 воды.

Раствор готовят непосредственно в день использования.

А.4.5 Серная кислота, ρ =1,84 г/см^3, разбавленная 1:1.

А.4.6 Калия перманганат, раствор 1 г/дм^3.

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 8.563—96.

А.4.7 N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА), раствор 2,5 г/дм^3 в хлороформе.

Раствор может храниться в течение нескольких месяцев в стеклянном сосуде в холодном темном месте. Присутствие в хлороформе этанола от 1% до 2 % по объему в качестве стабилизатора не оказывает разлагающего действия.

Примечание — Реактив N-бензоил-N-фенилгидроксиламин при впитывании в кожу может оказаться канцерогенным.

А.4.8 Хлороформ, промытый и просушенный.

Один объем хлороформа экстрагируют три раза с равным объемом воды. Просушивают над безводным сульфатом натрия в стеклянном сосуде. Ежедневно приготавливают свежий.

А.4.9 Соляная кислота, ρ =1,16—1,19 г/см^3, примерно 32 %-ный раствор, охлажденный ниже 5 °С.

Примечание — Светопоглощаемость комплекса ванадий — БФГА несколько зависит от концентрации соляной кислоты. Одну и ту же бутыль соляной кислоты используют для приготовления градуировочных и анализируемых растворов.

А.4.10 Стандартный раствор ванадия, содержащий 1,0000 г V_2O_5 в 1 дм^3.

1,2864 г метаванадата аммония (NH_4VO_3) растворяют в приблизительно 900 см^3 воды. Помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, доливают до метки и перемешивают.

1 см^3 стандартного раствора содержит 1,0000 мг V_2O_5.

А.4.11 Стандартный раствор ванадия, содержащий 80 мг в 1 дм^3.

20,00 см^3 стандартного раствора ванадия, приготовленного согласно А.4.10, разбавляют водой до объема 250 см^3.

1 см^3 стандартного раствора содержит 80 мкг V_2O_5.

А.4.12 Раствор-фон

41 г гидроксида натрия (NaOH) растворяют в приблизительно 350 см^3 воды. Охлаждают и осторожно добавляют 72 см^3 серной кислоты. Охлаждают и доливают до 500 см^3 водой.

А.5 Аппаратура

Стандартная лабораторная посуда, аппаратура и указанная в А.5.1—А.5.7.

А.5.1 Чашки и крышки из инертного материала достаточного размера, чтобы можно было поместить необходимое количество пробы слоем плотностью 5 мг/мм^2.

А.5.2 Муфельная печь с регулируемой температурой от 480 до 500 °С.

А.5.3 Тигли циркониевые, корундовые или из стеклоуглерода вместимостью от 40 до 50 см^3.

А.5.4 Химические стаканы из никеля или политетрафторэтилена вместимостью 400 см^3.

А.5.5 Воронки делительные из боросиликатного стекла вместимостью 125 см^3 с инертным пластмассовым краном и пробкой. Перед использованием кран и ножку воронки смачивают несколькими каплями промытого хлороформа. Шлифованные соединения перед сборкой смачивают несколькими каплями воды.

А.5.6 Спектрофотометр, пригодный для измерения оптической плотности при длине волны 530 нм.

А.5.7 Кюветы спектрофотометра с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Вместо крышек желательно иметь пробки из нейтральных пластмасс. Для оптической плотности менее 0,05 используют кюветы большего размера.

А.6 Отбор и подготовка пробы

А.6.1 Отбор пробы

Лабораторную пробу отбирают и измельчают до размера частиц, проходящих через сито с размерами ячеек 150 мкм в соответствии с методами, установленными в соответствующих стандартах.

А.6.2 Подготовка пробы

Пробы для анализа готовят, высушивая их в соответствии с методикой, установленной в ГОСТ 14657.0.

А.7 Проведение анализа

А.7.1 Количество определений

Анализ проводят на двух параллельных навесках в соответствии с приложением В независимо для каждой пробы руды.

Примечание — «Независимо» означает проведение анализа разными лаборантами. В случае невозможности замены лаборантов анализ проводят с перерывом между определениями. В каждом случае необходимо провести соответствующую калибровку.

А.7.2 Навеска

Приблизительно 1 г пробы, приготовленной в соответствии с разделом 6, взвешивают с точностью до 0,1 мг.

А.7.3 Холостой опыт

Параллельно с разложением анализируемой пробы готовят раствор холостого опыта согласно методике разложения, но вместо навески берут 0,050 г оксида железа (III). Если анализ проводят одновременно на нескольких пробах, проводят один холостой опыт по той же методике и с использованием реактивов из тех же сосудов.

А.7.4 Контрольный опыт

Одновременно с анализом пробы руды в тех же условиях проводят анализ стандартного образца.

Примечания

1 Стандартный образец должен быть того же типа руды, что и анализируемая проба, и свойства этих двух материалов должны быть настолько подобными, чтобы гарантировать, что ни в одном из случаев не потребуется существенное изменение методики анализа.

2 Стандартный образец используют только для того, чтобы подтвердить методику проведения анализа, а не корректировать результаты анализа.

А.7.5 Определение

А.7.5.1 *Разложение навески*

Навеску помещают в сухой тигель, добавляют 10 г пероксида натрия и тщательно перемешивают сухим металлическим шпателем. Тигель с содержимым помещают в муфельную печь при температуре 480—500 °С на 45 мин. Тигель с содержимым вынимают из печи, нагревают над горелкой 30 с, чтобы расплавить спек. Нагревание расплавленного материала при помешивании продолжают так, чтобы общее время нагрева составило 2 мин.

А.7.5.2 *Растворение, отделение железа и титана и подготовка анализируемого раствора*

Холодный тигель помещают в стакан на бок. Осторожно добавляют 70 $см^3$ воды со стороны дна тигля. Тигель вынимают и ополаскивают раствором, находящимся в стакане. Ополаскивают крышку и стенки стакана, но общий объем раствора должен быть не более 100 $см^3$. Закрытый стакан нагревают на плитке до закипания раствора. Осторожно кипятят в течение 40 мин при частом перемешивании (примечание 1). Снимают с плитки, тщательно перемешивают с 0,5 г измельченной фильтровальной бумаги и дают отстояться 2 мин.

Полученную смесь фильтруют через фильтр средней плотности диаметром 12,5 см в стакан вместимостью 400 $см^3$. Осадок переносят на фильтр с помощью струи горячего раствора сульфата натрия. Промывают остаток не менее 10 раз небольшими порциями раствора сульфата натрия, но общий объем фильтрата должен быть не более 200 $см^3$. Фильтр с осадком выбрасывают.

В фильтрат добавляют 18 $см^3$ серной кислоты, тщательно перемешивают и охлаждают (примечание 2). По каплям добавляют раствор перманганата калия, пока розовая окраска продержится не менее 2 мин (примечание 1).

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доливают водой до метки и перемешивают (примечание 3). Это и есть анализируемый раствор.

Примечания

1 Установлено, что 30 мин — минимальное время для кипячения. При недостаточном кипячении может остаться неразложившийся пероксид, для которого требуется излишнее количество перманганата калия (более 1 $см^3$) на дальнейшем этапе проведения анализа. Если образуется бурый осадок, необходимо повторить сплавление и кипячение, увеличив время кипячения.

2 Если известно, что содержание хрома составляет более 0,05 %, то добавляют 1 $см^3$ раствора сульфита натрия (наличие желтой окраски указывает на присутствие хрома), а затем добавляют раствор по каплям, пока не исчезнет желтая окраска.

3 При отстаивании может образоваться небольшое количество белого осадка. Он безвреден и им можно пренебречь.

А.7.5.3 *Спектрофотометрическое определение*

В приготовленную делительную воронку пипеткой отбирают 25,00 $см^3$ анализируемого раствора. По каплям добавляют раствор перманганата калия до появления стабильной розовой окраски не менее 5 мин. Далее по очереди с каждым раствором делают следующее:

— добавляют 10 $см^3$ раствора БФГА;

— сразу же добавляют 20 $см^3$ охлажденной соляной кислоты;

— затем энергично немедленно экстрагируют 30 с.

Фазы разделяют не менее 10 мин. Нижнюю фазу сливают в сухую мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. В делительную воронку добавляют 10 $см^3$ промытого хлороформа и экстрагируют еще 30 с. Фазы разделяют 10 мин, затем соединяют нижнюю фазу с первым экстрактом. Разбавляют промытым хлороформом до метки и перемешивают. Оптическую плотность анализируемого раствора измеряют на спектрофотометре в течение 24 ч в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм при длине волны 530 нм, и из полученного значения вычитают результат, полученный для раствора холостого опыта. Раствором сравнения служит хлороформ.

А.7.6 Построение градуировочного графика

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ пипеткой отбирают 0; 5,00; 10,00; 15,00; 20,00 $см^3$ стандартного раствора ванадия, приготовленного в соответствии с А.4.11. При содержании ванадия менее 0,05 % отбирают 0; 1,00; 2,00; 5,00; 10,00 $см^3$ стандартного раствора. Добавляют по 50 $см^3$ раствора-фона, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают по 25,00 $см^3$ этих растворов и поступают, как указано в 7.5.3. По полученным значениям оптической плотности градуировочных растворов и соответствующим массам пентоксида ванадия в этих аликвотных частях раствора в микрограммах строят градуировочный график. (Аликвотные части раствора объемом 25 $см^3$, полученные разбавлением 5,00; 10,00; 15,00 и 20,00 $см^3$ стандартного раствора ванадия, содержат соответственно 100, 200, 300 и 400 мкг пентоксида ванадия).

Примечание — В качестве руководства по применению методики предлагается следующая информация:

оптическая плотность градуировочного раствора, содержащего 400 мкг V_2O_5 составляет 0,830 при длине волны 530 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм с учетом корректировки по градуировочному раствору, не содержащему ванадий.

А.8 Выражение результатов

А.8.1 Расчет массовой доли пентоксида ванадия

Массовую долю пентоксида ванадия X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{250}{25} \cdot 10^{-4},$$

где m_1 — масса навески, г;

m_2 — масса пентоксида ванадия, содержащегося в аликвотной части анализируемого раствора, определенная по градуировочному графику, мкг.

А.8.2 Общая обработка результатов

А.8.2.1 Запланированная опытная проверка этого метода была проведена 10 лабораториями по 5 уровням массовых долей ванадия. Каждая лаборатория проводила по 2 испытания на каждом уровне.

Полученные результаты были подвергнуты статистической обработке. Окончательные данные представлены в таблице.

Данные точности определения ванадия

Проба	Тип руды	Средняя массовая доля пентоксида ванадия, %	Сходимость r, %	Воспроизводимость R, %
МТ/12/3	Гиббсит (бемит) гематит	0,024	0,0031	0,0061
МТ/12/12	Диаспор ($21{,}7\ \%$ — Fe_2O_3 $4{,}0\ \%$ — SiO_2)	0,053	0,0037	0,0066
696*	Гиббсит	0,069	0,0038	0,0101
МТ/12/14	Бемит (каолинит) Гиббсит (0,6 % Cr)	0,095	0,0037	0,0107
МТ/12/5	Гиббсит (19,5 % Fe_2O_3)	0,284	0,0138	0,0204

* Паспортное значение (0,072±0,006) %.

А.8.2.2 *Критерии оценки результатов анализа (приложение В)*

Результат анализа пробы принимается, если результат анализа стандартного образца отличается от его паспортного значения в пределах величины R по таблице, и, когда разница между двумя результатами анализа пробы не превышает r при расчетах соответствующей величины r, приведенной в таблице.

Если результат анализа стандартного образца выходит за пределы значений величины R по таблице, необходимо провести анализ для одной пробы руды, одного стандартного образца и одного холостого опыта.

Принятое значение результатов анализа стандартного образца будет рассмотрено для принятия результата анализа анализируемой пробы. Если результат анализа стандартного образца опять выходит за пределы, процедуру необходимо повторить с другим стандартным образцом того же типа руды, пока не будут получены два приемлемых результата анализа для анализируемой пробы.

А.8.2.3 *Расчет окончательного результата*

Окончательным результатом является среднеарифметическое принятых результатов анализа, рассчитанных с точностью до четвертого десятичного знака и округленных до второго десятичного знака следующим образом:

1) если цифра третьего десятичного знака меньше 5, ее отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения;

2) если цифра третьего десятичного знака 5, а цифра четвертого десятичного знака любая, кроме 0, или если цифра третьего десятичного знака более 5, то цифру второго десятичного знака увеличивают на единицу;

3) если цифра третьего десятичного знака 5, а цифра четвертого десятичного знака 0, то 5 отбрасывают, а цифру второго десятичного знака оставляют без изменения, если она 0, 2, 4, 6 или 8 или увеличивают на единицу, если она 1, 3, 5, 7 или 9.

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

1) характеристику пробы;

2) ссылку на настоящий стандарт;

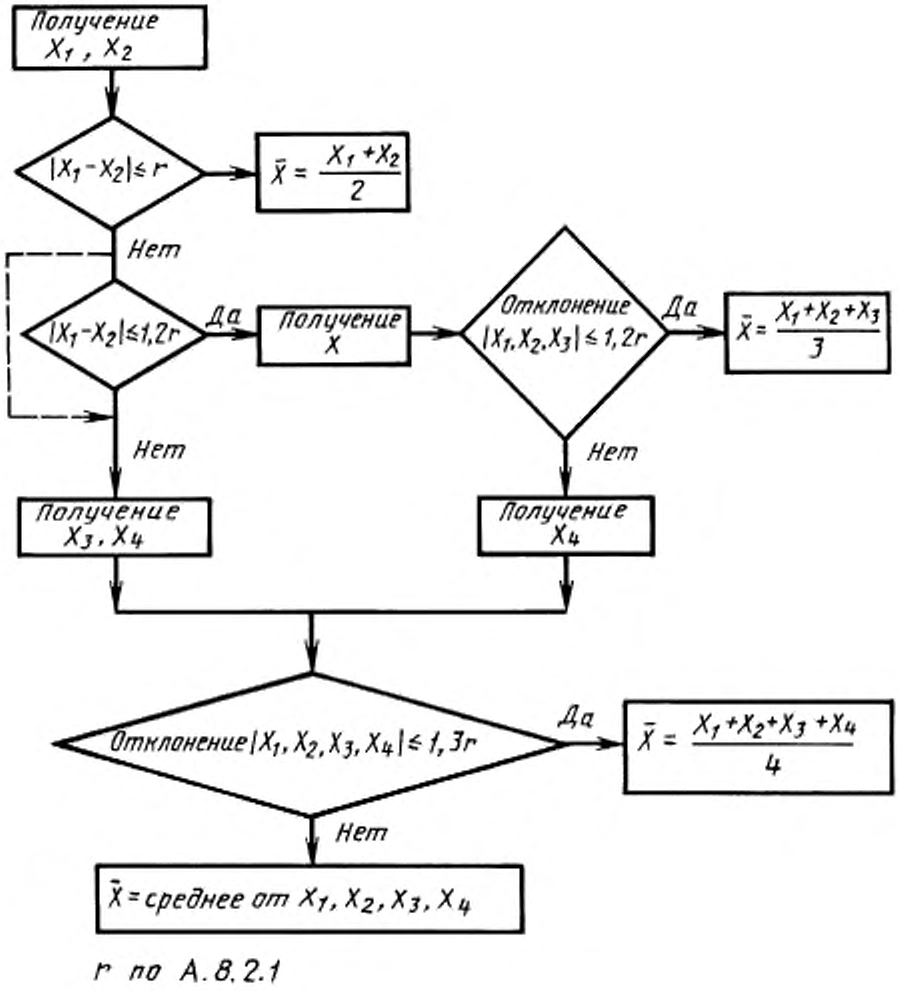
3) результаты анализа;

4) порядковый номер результатов;

5) любые данные, отмеченные в процессе анализа, и операции, не предусмотренные настоящим стандартом, которые могли бы повлиять на результаты анализа пробы и стандартного образца.

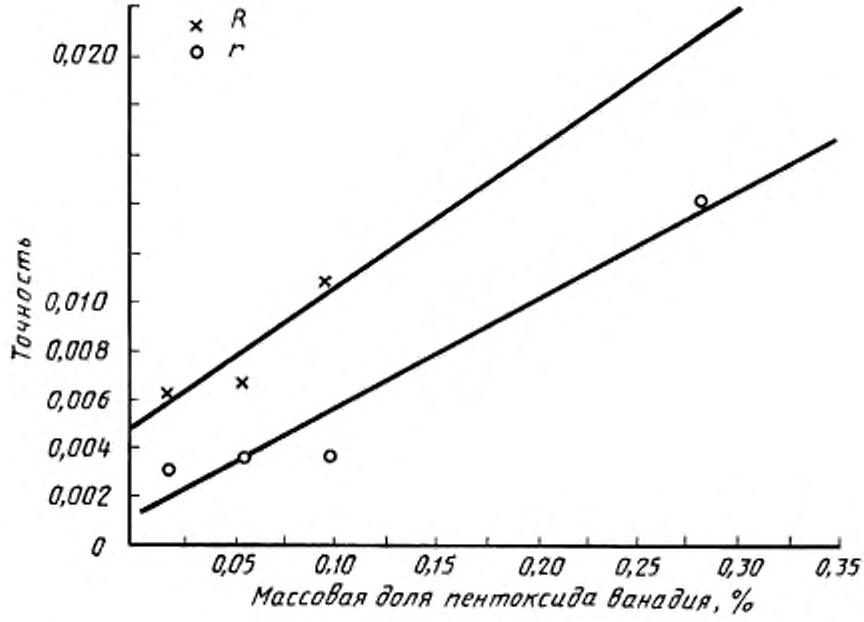
ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Схема методики принятия результатов анализа



ПРИЛОЖЕНИЕ С
(справочное)

Графическое представление данных точности



Коэффициенты (*i*) $r = A + Bx$,
где r — повторяемость;
$A = 0{,}0012$;
$B = 0{,}0061$;
x — содержание V_2O_5, %;
коэффициент регрессии — 0,9781

(*ii*) $R = A + Bx$,
где R — воспроизводимость;
$A = 0{,}0045$;
$B = 0{,}0563$;
x — содержание V_2O_5, %;
коэффициент регрессии — 0,9940

МКС 73.060 А39 ОКСТУ 1711

Ключевые слова: боксит, испытание, оксид ванадия (V)

gost.e-ecolog.ru