МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ (ВИМС)

НСАМ

Научный совет по аналитическим методам

Химические методы
Инструкция № 196-Х

ВАНАДИЙ

Москва
1982

gost.e-ecolog.ru

Выписка из приказа Министра геологии № 496 от 29 октября 1976 г.

4. При выполнении анализов геологических проб применять методы, рекомендованные ГОСТами и Научным советом по ана аналитическим методам.

Воспроизводимость и правильность результатов анализа руд и горных пород оценивается согласно Методическим указаниям НСАМ "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ".

Примечание: Размножение инструкций на местах во избежание возможныхискажений разрешается только фотографическим или электрографическим способом.

МИНИСТЕРСТВО ГЕОЛОГИИ СССР
Научный совет по аналитическим методам
при ВИМСе

Химические методы
Инструкция № 196-Х

Согласовано
Зам. начальника
Технического управления
Мингео СССР
И.И.Малков

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С 4-/2-ПИРИДИЛАЗО/-РЕЗОРЦИНОМ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья (ВИМС)

Москва, 1982

В соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.X.76г. инструкция № I96-X рассмотрена и рекомендована Научным советом по аналитическим методам для анализа рядовых проб- III категория

/Протокол № 36 от I4.I.8Iг./

Председатель НСАМ Г.В.Остроумов

Председатель секции химических методов Л.Н.Любимова

Учёный секретарь Р.С. Фридман

Инструкция № I96-Х рассмотрена в соответствии с приказом Мингео СССР № 496 от 29.Х.76 г. Научным советом по аналитическим методам/ протокол № 36 от I4.I.8Iг./ и утверждена ВИМСом с введением в действие с I мая I982 г.

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ В ВИДЕ ТРОЙНОГО КОМПЛЕКСНОГО СОЕДИНЕНИЯ С 4-/2-ПИРИДИЛАЗО/-РЕЗОРЦИНОМ И ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА В МИНЕРАЛЬНОМ СЫРЬЕ[x/]

Сущность метода

Методика фотометрического определения ванадия, разработанная Н.И.Шуваловой, основана на способности ванадия $\overline{V}$ образовывать в кислой среде / например, в сернокислой/ окрашенное тройное комплексное соединение с 4-/2-пиридилазо/-резорцином и перекисью водорода[5].

Оптимальная концентрация серной кислоты в растворе составляет 0,25-0,5 М. При комнатной температуре комплексное соединение образуется медленно; при 80°С для его образования достаточно десяти минут. Окраска соединения устойчива приблизительно в течение часа. Максимум светопоглощения комплексного соединения находится при 540 нм. Зависимость оптической плотности раствора от содержания ванадия прямолинейна для содержаний от 3 до 30 мкг V в 50 мл фотометрируемого раствора. Условный молярный коэффициент светопоглощения комплексного соединения составляет I6450, что указывает на высокую чувствительность определения.

Определению ванадия в растворе не мешают анионы: 2000-кратное по отношению к ванадию количество Cl^-, NO_3^-, I^-, BO_3^{3-}, ацетатов, Br^-, F^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, IO_3^-, CO_3^{2-}; I00-кратное количество тартратов, цитратов, оксалатов, комплексона Ш; двукратное количество $Cr_2O_7^{2-}$. Определению не мешает I00-кратное количество глицерина и тиомочевины; SiO_2 при ее содержании в пробе менее 30%; катионы щелочных и щелочно-земельных элементов; 50-кратное количество Cr^{3+}; 20-кратное количество Mn^{2+}, Ni^{2+}, Zr^{4+}, Cd^{2+}, Tl^+, La^{3+}, Sc^{3+}, V^{4+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ga^{3+}, Hf^{4+}, Ti^{4+};

---

x/ Внесена в НСАМ химико-аналитической лабораторией ВСЕГЕИ

пятикратное количество F^{3+}, а также соизмеримые с содержанием ванадия количества Cu, Bi и Co[1].

Так как в минеральном сырье содержания SiO_2, $Cr_2O_7^{2-}$, Al, Fe и Ti обычно превышают указанные выше, их влияние устраняют в ходе анализа.

При содержании SiO_2 более 30% в кислом растворе образуется коллоидный осадок, на котором может адсорбироваться ванадий. Такие пробы спекают со смесью соды и окиси магния, при этом кремний образует нерастворимый в воде силикат магния[2] и отделяется в виде небольшого плотного осадка.

Анион $Cr_2O_7^{2-}$ поглощает свет при фотометрировании раствора. Если его содержание в фотометрируемом растворе /50мл/ не превышает 500 мкг, влияние его устраняют, восстанавливая хром перекисью водорода до трехвалентного состояния. Образующееся при этом перекисное комплексное соединение ванадия разрушают, добавляя перманганат калия, избыток которого восстанавливают нитритом натрия. Образующаяся азотистая кислота в умеренно кислой среде/ менее I,5 М/ не восстанавливает ванадия V [6,7], но разрушает реагент, поэтому избыток ее связывают мочевиной[4].

Алюминий, железо и титан образуют с реагентом окрашенные комплексные соединения. Поэтому эти катионы связывают в более прочные фторидные комплексные соединения, не мешающие определению ванадия.

Пробу разлагают щелочным сплавлением или спеканием.

Методика предназначена для определения от 0,00I5 до 0,5% ванадия в горных породах и железных рудах.

В табл. I. приведены допустимые расхождения[3] между основными и повторными определениями ванадия / $Д_{доп}$/, расхождения, полученные автором инструкции/ $Д_{эксп}$/, и запас точности

$$/z = \frac{Д_{доп}}{Д_{эксп.}}/.$$

Таблица I

Допустимые расхождения[3] /$Д_{доп}$/, фактические расхождения / $Д_{эксп}$/ и запас точности / Z /

Содержание V_2O_5, %	Содержание V, %	$Д_{доп}$ отн.%	$Д_{эксп}$ отн.%	Z
0,5 - 0,99	0,28 - 0,55	28	25	I,I
0,2 - 0,499	0,II2 - 0,279	35	25	I,4
0,I - 0,I99	0,056 - 0,III	45	25	I,8
0,05 - 0,099	0,028 - 0,055	50	25	2,0
0,02 - 0,049	0,0II - 0,027	60	25	2,4
0,0I - 0,0I9	0,0056 - 0,0I0	70	25	2,7
0,005 - 0,0099	0,0028 - 0,0055	83	48	I,7
0,002 - 0,0049	0,00I5 - 0,0027	83	88	0,9

Реактивы и материалы

I. Кислота серная d [x)] I,84, х.ч./ГОСТ 4204-66/, разбавленная I:2 и I:9.

2. Калий марганцевокислый, х.ч./ ГОСТ 4527-65/, I%-ный раствор.

3. Натрий азотистокислый ч.д.а./ ГОСТ 4I97-66/, I%-ный раствор.

4. Натрий углекислый безводный ч.д.а./ ГОСТ 83-63/, I%-ный и 5%-ный растворы.

5. Натрий фтористый ч.д.а./ГОСТ 4463-66/, 4%-ный раствор.

6. Перекись водорода / ГОСТ I0929-64/, разбавленная I:29/ свежеприготовленная / и I:9 /пригодна в течение месяца/.

7. Мочевина ч.д.а./ ГОСТ 6691-67/ ,I0%-ный раствор.

8. 4-/2 пиридилазо/-резорцин / мононатриевая соль - $C_{11}H_8O_2Na \cdot H_2O$/ ч.д.а./МРТУ 6-09-2882-66/, 0,05%-ный свежеприготовленный раствор.

---

x/ d -относительная плотность.

9. Этиловый спирт х.ч./ТУ ИРЕА 20-66/.

I0. Смесь для спекания. Безводный углекислый натрий ч.д.а. и окись магния ч.д.а./ ГОСТ 4526-67/ смешивают в отношении 4:I.

II. Смесь для сплавления. Безводную буру ч.д.а. /ГОСТ 4I99-66/ и углекислый натрий ч.д.а. смешивают в отношении I:2.

I2. Смесь для сплавления. Безводный углекислый натрий ч.д.а. и перекись натрия ч.д.а. смешивают в отношении I:I.

I3. Стандартные растворы ванадия.

Раствор А. Навеску 0,I783 г. прокаленной при 500°С окиси ванадия V_2O_5 /МРТУ-6-09-6594-70/ растворяют в 5 мл I0%-ного раствора едкого натра ч.д.а./ ГОСТ 4328-66/. Раствор нейтрализуют серной кислотой I:9, добавляют I0-20 мл избытка, переносят в мерную колбу на Iл , доливают водой до метки и перемешивают. В I мл раствора А содержится 0,I мг ванадия. Раствор Б. I0 мл раствора А переносят в мерную колбу на I00 мл и доливают до метки водой.[x] В I мл раствора Б содержится I0 мкг ванадия. Раствор Б готовят в день применения.

I4. Бумага лакмусовая.

Аппаратура

I. Фотоколориметр ФЭК-56 М-У-42 или другой марки.

2. Весы аналитические ВЛР-200/ ГОСТ I949I-74/ или другой марки.

3. Муфельная печь.

Ход анализа

I. Разложение пробы

А. Силикатные горные породы и породообразующие минералы/ силикаты/.

Навеску от 0,I до I,0 г / в зависимости от предполагаемого содержания ванадия- см. табл. 2/ смешивают с шестикратным количеством смеси для спекания. На дно платинового тигля помещают небольшое количество смеси для спекания, всыпают подготовленную шихту и сверху насыпают небольшое количество смеси для спекания. Тигель помещают на 45 мин в муфельную печь, нагретую до 800- 900°С. Спек обрабатывают водой и переносят в стакан на I00-I50 мл. Приливают 0,5 мл

x/ Для окисления ванадия IУ до ванадия У прибавляют раствор $KMnO_4$ до слабо-розовой окраски.

Таблица 2

Навеска и объем аликвотной части раствора в зависимости от предполагаемого содержания ванадия

Содержание ванадия, %	Навеска, г	Аликвотная часть, мл
0,2-0,5	0,1	2,0
0,1-0,2	0,1	2,0-5,0
0,05-0,1	0,2	5,0
0,01-0,05	0,5	5,0-10,0
0,0015-0,01	1,0	10,0

спирта, покрывают стакан часовым стеклом и нагревают до полного разложения спека. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 или 200мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Б. Карбонатные горные породы, железные руды и другие материалы, содержащие не более 30% SiO_2.

а/ Сплавление со смесью углекислого натрия и буры

Навеску от 0,1 до 1,0 г/ в зависимости от предполагаемого содержания ванадия- см. табл. 2/ помещают в платиновый тигель, добавляют шестикратное количество смеси для сплавления, помещают в муфельную печь, нагревают ее до 900-950° С и сплавляют в течение 45 мин. С полученным сплавом поступают так же, как со спеком при разложении силикатных пород /пункт А/.

б/ Сплавление со смесью перекиси натрия и углекислого натрия

Навеску от 0,1- до 1,0 г / в зависимости от предполагаемого содержания ванадия- см. табл.2/ помещают в железный или фарфоровый тигель, добавляют 6 г смеси для сплавления и тщательно перемешивают сухой стеклянной палочкой. Тигель помещают в нагретую до 650-700°С муфельную печь и сплавляют до полного разложения пробы. Остывший до 60-70 С тигель помещают в стакан на 200 мл, в который предваритель-

но наливают 20-40 мл холодной воды, и покрывают стакан часовым стеклом. После полного разложения сплава вынимают тигель щипцами и тщательно обмывают его горячей водой. Если раствор окрашен соединениями марганца высших валентностей / УI и УП/, добавляют несколько капель спирта и нагревают до обесцвечивания. Остывший раствор вместе с осадком переносят в мерную колбу на 100 или 200 мл, доливают водой до метки и перемешивают.

Одновременно ведут контрольный опыт на реактивах для каждого из трех способов разложения.

2. Подготовка раствора и фотометрирование

Часть анализируемого раствора, полученного одним из описанных способов и находящегося в колбе на 50,100 или 200 мл, фильтруют через плотный фильтр / с синей лентой/ в сухой стакан на 50 мл. Первую порцию фильтрата отбрасывают. В мерную колбу на 50 мл помещают/ в зависимости от предполагаемого содержания ванадия- см. таб. 2/ от 1,0 до 10мл фильтрата/ аликвотная часть анализируемого раствора/. Если фильтрата взято меньше 10 мл, доливают до 10 мл раствором соответствующего контрольного опыта. Раствор в колбе нейтрализуют серной кислотой 1:2 по лакмусовой бумаге, добавляют избыток 10 мл серной кислоты 1:9, приливают 0,5 мл раствора перекиси водорода 1:29 и по каплям 1%-ный раствор марганцевокислого калия до устойчивой розовой окраски. Через 1-2 мин[x] добавляют по каплям[xx] при перемешивании 1%-ный раствор азотистокислого натрия до появления слабо желтой окраски и сразу /не позднее, чем через 1 мин[x]/ приливают 5 мл 10%-ного раствора мочевины. Затем добавляют 2 мл 4%-ного раствора фтористого натрия, 2,5 мл 0,05%-ного раствора реагента и 2 мл раствора перекиси водорода 1:9. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. Доливают водой до метки, снова перемешивают, помещают колбу на 10 мин

x/ Для того, чтобы при анализе партии проб выдержать этот интервал, реактивы добавляют одновременно не более, чем в шесть растворов. Начиная с прибавления раствора фтористого натрия, реактивы добавляют во все растворы.

xx/ Пипеткой с капиллярным концом.

в нагретую до 80°С водяную баню, охлаждают в кристаллизаторе со льдом в течение I5 мин и сразу же фотометрируют раствор при 540 нм в кювете с толщиной слоя 50 мм[x]. Раствором сравнения служит нулевой раствор шкалы, приготовляемой для построения градуировочного графика.

3. Построение градуировочного графика

В ~~стаканы~~ кюветы на 50 мл помещают 0; 0,3; 0,5; I,0; I,5; 2,0;3,0 мл стандартного раствора Б, добавляют до I0 мл раствора, соответствующего контрольного опыта, приливают воду до общего объема I5–20 мл и далее продолжают как при подготовке к фотометрированию анализируемого раствора, то есть, нейтрализуют растворы серной кислотой I:2 по лакмусовой бумаге, добавляют избыток I0 мл серной кислоты I:9 и т.д. Приготовленные растворы содержат 0; 0,06;0,I;0,2;0,3;0,4;0,6 мкг ванадия в I мл. Фотометрируют растворы шкалы и строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание ванадия в растворах шкалы / мкг/мл/, по оси ординат – величину оптической плотности этих растворов.

По этому графику находят содержание ванадия в подготовленном к фотометрированию растворе / C_p, мкг/мл/.

4. Вычисление результатов анализа

Содержание ванадия в пробе / C_x,% / находят по формуле: $$C_x = \frac{C_p . A . 100}{H . a . 10^{-6}}, \%$$, где

C_p – содержание ванадия в подготовленном растворе, мкг/мл /50мл/;

А–объем анализируемого раствора, мл / 50,I00 или 200мл/;

Н–навеска пробы, г;

а – объем аликвотной части анализируемого раствора, мл.

Если результат анализа требуется выразить в % V_2O_5, найденную величину умножают на I,785[xx].

---

x/ От момента прибавления раствора $KMnO_4$ до фотометрирования должно пройти не более 45–60мин.

xx/ Чтобы не пересчитывать результат, можно содержание ванадия в стандартных растворах выразить в мкг V_2O_5 в I мл раствора.

Одновременно с партией проб анализируют стандартный или контрольный образец и ведут контрольный опыт на реактивах.

Литература

I. Багдасаров К.Н.,Ахмедова Х.А., Татаев О.А. Фотометрическое определение ванадия с помощью 4-/2-пиридилазо/-резорцина в присутствии перекиси водорода. "Зав.лаб.", 1969, 35,вып. I, 16-18.

2. Джеффери П. Химические методы анализа горных пород. М.", Мир" ,1973.

3. Методы лабораторного контроля качества аналитических работ.Методические указания НСАМ.ВИМС, М., 1975,

4. Мухина З.С.,Никитина Е.Н., Поляк Л.Я. Методы анализа жаропрочных сплавов на основе тугоплавких металлов. Труды ВНИИ авиационных материалов,М.,1972.

5.Руденко Э.И.,Попов В.А., Милова Г.В., Фотометрическое определение ванадия в стали с реагентом ПАР. В сб. "Стандартные образцы в черной металлургии", № 4,1975, с.88-94.

6. Финкельштейн Д.Н., Борецкая В.А. Методы анализа минерального сырья.М., Госхимиздат, 1958.

7.Фотоколориметрическое определение ванадия в виде фосфоро-вольфрамо-ванадиевого комплекса. Инструкция НСАМ № 17-Х.М., ВИМС,1966

Инструкция № 196-Х

Заказ № 67. Л-85930. Подписано к печати 16/1У-82г.
Объем 0,5 уч.-изд.л. Тираж 1000

Ротапринт ОЭП ВИМСа

ТО

ВНЕСЕНО
Научным советом по аналитическим методам
I.XII.1974 г.

"УТВЕРЖДАЮ"
Начальник управления научно-исследовательских организаций Мингео СССР, член коллегии
25 декабря 1974 г. Н.П.ЛАВЕРОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ
ЛАБОРАТОРНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Количественный анализ

Категории	Наименование анализа	Воспроизводимость методов анализа	Коэффициент к допустимому среднеквадратичному отклонению
I	Особо точный анализ	Среднеквадратичное отклонение результатов определения должно быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения, регламентируемого инструкцией внутрилабораторного контроля[x] (см. Приложение)	0,33
II	Полный анализ	Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого ниже 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±I,50%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого ниже 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±I,50%	
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения главных (содержание более 5%) компонентов должны быть в три раза меньше допустимого среднеквадратичного отклонения	0,33
		Среднеквадратичные отклонения результатов определения отдельных компонентов не должны превышать допустимого среднеквадратичного отклонения	I
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого ниже 0,I%, должна лежать в интервале 99,5±0,80%	
		Сумма компонентов, если определены все компоненты при содержании каждого ниже 0,0I%, должна лежать в интервале 99,9±0,80%	
III	Анализ рядовых проб	Среднеквадратичное отклонение результатов определений не должно превышать допустимых среднеквадратичных отклонений	I
IУ	Анализ технологических продуктов	Среднеквадратичные отклонения результатов определения могут превышать допустимое среднеквадратичное отклонение не более, чем в два раза (по особой договоренности с заказчиком)	I-2
У	Особо точный анализ геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения должны быть в два раза меньше допустимых среднеквадратичных отклонений	0,5
УI	Анализ рядовых геохимических проб	Среднеквадратичные отклонения результатов определения не должны превышать удвоенную величину допустимого среднеквадратичного отклонения	2
УII	Полуколичественный анализ		Воспроизводимость определения 4-I0 пар (интервалов) на один порядок содержаний с доверительной вероятностью 68%
УIII	Качественный анализ		Точность определения не нормируется

x) См. Методические указания "Методы лабораторного контроля качества аналитических работ", М., ВИМС, 1975г.

gost.e-ecolog.ru