ГОСТ 12351—2003
(ИСО 4942:1988, ИСО 9647:1989)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения ванадия

Издание официальное

БЗ 3—2002/49

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Российской Федерацией, Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 145 «Методы контроля металлопродукции»

2 ВНЕСЕН Госстандартом России

ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 14 от 30 декабря 2003 г.)

Зарегистрирован Бюро по стандартам МГС № 4786

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	Азстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Республики Беларусь
Грузия	Грузстандарт
Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызская Республика	Кыргызстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикстандарт
Туркменистан	Главгосслужба «Туркменстандартлары»
Узбекистан	Узстандарт
Украина	Госпотребстандарт Украины

3 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к международным стандартам ИСО 4942:1988 «Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Спектрофотометрический метод с N-БФГА» (приложение А) и ИСО 9647:1989 «Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии» (приложение Б)

4 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии от 9 марта 2004 г. № 148-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 12351—2003 (ИСО 4942:1988, ИСО 9647:1989) введен в действие непосредственно в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2005 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 12351—81

© ИПК Издательство стандартов, 2004

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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Определение ванадия методом амперометрического титрования (при массовой доле от 0,01 % до 0,2 %) 2
5 Определение ванадия методом кулонометрического титрования (при массовой доле от 0,005 % до 0,25 %) 4
6 Определение ванадия методами амперометрического, потенциометрического или визуального титрования (при массовой доле от 0,05 % до 10,0 %) 5
7 Обработка результатов 7
Приложение А Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Спектрофотометрический метод с N-БФГА (ИСО 4942:1988) 8
Приложение Б Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ИСО 9647:1989) 11
Приложение В Методики для определения инструментальных критериев прибора 15

к ГОСТ 12351—2003 (ИСО 4942:1988, ИСО 9647:1989) Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Армения	АМ	Армстандарт

(ИУС № 10 2004 г.)

ГОСТ 12351—2003
(ИСО 4942:1988, ИСО 9647:1989)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения ванадия

Alloyed and highalloyed steels.
Methods for determination of vanadium

Дата введения 2005—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрические методы определения ванадия в легированных и высоколегированных сталях (при массовых долях ванадия от 0,005 % до 10,0 %).

Допускается определение ванадия спектрофотометрическим методом (приложение А) и методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (приложение Б).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4148—78 Железо (II) сернокислое 7-воднос. Технические условия

ГОСТ 4197—74 Натрий азотистокислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208—72 Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 5905—79 Хром металлический. Технические условия

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6691—77 Карбамид. Технические условия

ГОСТ 7172—76 Калий пиросернокислый

ГОСТ 10484—78 Кислота фтористоводородная. Технические условия

ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия

ГОСТ 28473—90 Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа

3 Общие требования

Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 28473.

Издание официальное

4 Определение ванадия методом амперометрического титрования (при массовой доле от 0,01 % до 0,2 %)

4.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ванадия (IV) марганцовокислым калием в сернокислой среде и амперометрическом титровании ванадия (V) раствором сернокислого аммония-железа (II). Влияние хрома, мешающего определению ванадия, устраняют связыванием хрома (III) в комплекс с уксуснокислым натрием с осаждением ванадия на гидроксиде железа (III) после окисления хрома (III) до хромата в аммиачной среде, отгонкой хрома в виде хлористого хромила.

4.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Любые установки, пригодные для амперометрического титрования ванадия, обеспечивающие заданные метрологические характеристики точности определения.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 и ГОСТ 11125.

Кислота хлорная 57 %-ная.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Железо (II) сернокислое 7-водное по ГОСТ 4148, свежеприготовленный раствор: 2 г сернокислого железа (II) растворяют в воде, прибавляют 5 $см^3$ серной кислоты и разбавляют раствор водой до объема 100 $см^3$.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, растворы массовой концентрации 25 $г/дм^3$ и с молярной концентрацией эквивалента 0,05 $моль/дм^3$.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, свежеприготовленные растворы массовых концентраций 20 и 2 $г/дм^3$.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ГОСТ 14262 и разбавленная 1:4, 1:9 и 1:20.

Мочевина по ГОСТ 6691, свежеприготовленный раствор массовой концентрации 100 $г/дм^3$.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478, раствор массовой концентрации 200 $г/дм^3$.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор массовой концентрации 500 $г/дм^3$.

Ванадия пятиокись, особо чистая.

Стандартные растворы ванадия.

Раствор А: 1,7852 г пятиокиси ванадия растворяют в 60 $см^3$ серной кислоты (1:9), прибавляют 5 $см^3$ азотной кислоты; раствор кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают стенки стакана водой и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты. После охлаждения прибавляют 100 $см^3$ воды и растворяют соли при нагревании. Раствор охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки серной кислотой (1:9) и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора А содержит 0,001 г ванадия.

Раствор Б: 100 $см^3$ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки серной кислотой (1:9) и перемешивают.

1 $см^3$ стандартного раствора Б содержит 0,0001 г ванадия.

Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,01 $моль/дм^3$: 4 г соли Мора растворяют в 400 $см^3$ воды, прибавляют 50 $см^3$ серной кислоты и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

Хром по ГОСТ 5905, раствор: 1 г металлического хрома помещают в стакан или колбу вместимостью 250—300 $см^3$, растворяют при нагревании в 30 $см^3$ соляной кислоты и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают.

1 $см^3$ раствора содержит 0,01 г хрома.

Массовую концентрацию раствора соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,01 $моль/дм^3$ устанавливают по стандартному раствору ванадия: 2—5 $см^3$ стандартного раствора ванадия А помещают в стакан вместимостью 250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ серной кислоты (1:4), 10 $см^3$ раствора сернокислого железа, разбавляют водой до объема 150 $см^3$ и охлаждают до температуры не выше 15 °С. К раствору прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия (25 $г/дм^3$) до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин, затем раствор азотистокислого натрия (20 $г/дм^3$) до исчезновения розовой окраски и немедленно 10 $см^3$ раствора мочевины.

Полученный раствор через 3 мин титруют раствором соли Мора, устанавливая конечную точку титрования амперометрическим или потенциометрическим методом в присутствии 10 $см^3$ фосфор-

ной кислоты или визуально с добавлением 5—6 капель фенилантраниловой кислоты, как указано в разделе 6.

Массовую концентрацию раствора соли Мора T, г/см^3 ванадия, вычисляют по формуле

$$T = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

где m — масса ванадия, соответствующая аликвотной части стандартного раствора ванадия, взятой для титрования, г;

V — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование, см^3.

Допускается определение массовой концентрации раствора соли Мора по двухромовокислому калию.

Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,002 моль/дм^3: 200 см^3 раствора соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/дм^3 помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки серной кислотой (1:20) и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора молярной концентрации 0,002 моль/дм^3 устанавливают по стандартному раствору ванадия. Для этого 5—10 см^3 стандартного раствора ванадия Б помещают в стакан вместимостью 250 см^3, добавляют 50 см^3 серной кислоты (1:4), 10 см^3 раствора сернокислого железа (II), воды до 100 см^3 и охлаждают до температуры не выше 15 °С. К раствору при постоянном перемешивании прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1—2 мин, раствор азотистокислого натрия (2 г/дм^3) до исчезновения розовой окраски и немедленно 10 см^3 раствора мочевины. Полученный раствор через 3 мин титруют раствором соли Мора молярной концентрации 0,002 моль/дм^3, устанавливая конечную точку титрования амперометрическим методом. Если сталь с массовой долей хрома более 3 % и по ходу анализа требуется его удаление в виде хлористого хромила, массовые концентрации растворов соли Мора молярных концентраций 0,01 и 0,002 моль/дм^3 устанавливают следующим образом: в стакан вместимостью 250 см^3 помещают необходимое количество стандартного раствора ванадия и добавляют раствор трехвалентного хрома в количествах, соответствующих содержанию хрома в анализируемых пробах, добавляют 20—30 см^3 соляной кислоты и 40—50 см^3 хлорной кислоты и проводят через весь ход анализа, как указано в 4.3.1.

4.3 Проведение анализа

Навеску стали 1 г при массовой доле ванадия до 0,01 % до 0,1 % или 0,5 г при массовой доле ванадия свыше 0,1 % до 0,2 % помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют одним из указанных ниже способов в зависимости от химического состава стали.

При массовой доле хрома менее 3 % и отсутствии вольфрама навеску стали растворяют в 20—30 см^3 соляной кислоты и 10—15 см^3 азотной кислоты при нагревании. Затем приливают 50 см^3 серной кислоты (1:4), раствор нагревают до выделения паров серной кислоты и охлаждают. Стенки стакана обмывают водой и раствор снова нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют 40—50 см^3 воды и растворяют соли при нагревании.

Раствор переносят в стакан вместимостью 250 см^3, разбавляют водой до объема 100 см^3, добавляют 2—5 см^3 раствора сернокислого железа (II) и охлаждают.

При массовой доле хрома более 3 % и отсутствии вольфрама навеску растворяют в 20—30 см^3 соляной кислоты при нагревании, затем приливают 10—15 см^3 азотной кислоты и нагревают до полного растворения навески.

При наличии в стали вольфрама навеску растворяют в присутствии 5 см^3 ортофосфорной кислоты, как указано выше, в зависимости от массовой доли хрома.

При массовой доле хрома менее 7 % анализ продолжают по 4.3.3.

При массовой доле хрома более 7 % хром отделяют по 4.3.1 или 4.3.2 и продолжают анализ по 4.3.3.

4.3.1 Отделение хрома отгонкой в виде хлористого хромила

В раствор приливают 40—50 см^3 хлорной кислоты и нагревают до окисления хрома. Продолжая нагревать раствор, периодически добавляют в него соляную кислоту по 3—5 капель до прекращения выделения бурых паров хлористого хромила.

После отгонки хлористого хромила раствор нагревают до выделения густых паров хлорной кислоты и охлаждают. Стенки стакана обмывают водой и снова раствор нагревают до выделения

густых паров хлорной кислоты, которым дают выделяться 2—3 мин. Раствор охлаждают, приливают 50 см^3 серной кислоты (1:4), растворяют соли при нагревании и раствор охлаждают. Затем добавляют 10—15 см^3 раствора сернокислого железа (II) и переносят содержимое в стакан вместимостью 250 см^3, разбавляя водой до объема 100 см^3, охлаждают.

4.3.2 Соосаждение ванадия на гидроксиде железа после окисления хрома (III) до хромата в аммиачной среде

К раствору, полученному одним из способов, указанных в 4.3, добавляют 40—50 см^3 раствора надсернокислого аммония, приливают аммиак до выпадения осадка гидроксидов железа и 15—20 см^3 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 см^3 раствора аммиака на каждый кубический дециметр 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 см^3 горячей соляной кислотой (1:1) и 2—3 раза горячей водой. К полученному раствору добавляют 50 см^3 серной кислоты (1:4), упаривают раствор до паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют воды до растворения солей и вновь упаривают до паров серной кислоты. Полученные соли охлаждают и растворяют в 50—70 см^3 воды. Прибавляют 1—2 см^3 раствора сернокислого железа (II).

4.3.3 При массовой доле хрома в стали более 3 % к раствору, полученному любым из вышеописанных способов, прибавляют 10 см^3 раствора уксуснокислого натрия. Раствор охлаждают до 10 °С—15 °С и выдерживают в течение 1 ч.

К раствору, имеющему температуру не выше 15 °С, прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия с молярной концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм^3 до появления розовой окраски и через 1 мин раствор азотистокислого натрия (2 г/дм^3) до исчезновения розовой окраски и немедленно 10 см^3 раствора мочевины.

Через 3 мин в раствор погружают выбранную пару электродов, устанавливают необходимое напряжение, включают микроамперметр, магнитную мешалку и титруют амперометрически раствором соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,002 моль/дм^3, прибавляя его небольшими порциями из микробюретки и отмечая показания прибора после каждого добавления титранта. По полученным данным строят кривую титрования в координатах: сила тока — объем титранта и находят конечную точку титрования по месту пересечения прямолинейных участков обеих ветвей кривой.

Массовую долю ванадия рассчитывают по 7.1.

5 Определение ванадия методом кулонометрического титрования (при массовой доле от 0,005 % до 0,25 %)

5.1 Сущность метода

Метод кулонометрического титрования ванадия основан на взаимодействии ванадия (V) с электрохимически генерированными ионами железа (II). Конечную точку титрования устанавливают амперометрически 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.

5.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Потенциостат, работающий в режиме заданного тока.

Установка для амперометрического титрования с двумя поляризованными индикаторными электродами.

Рабочий генераторный вольфрамовый электрод площадью видимой поверхности 1,0—2,0 см^2; вспомогательный платиновый электрод площадью 0,5—1,0 см^2.

Допускается использовать в качестве рабочего генераторного электрода стеклоуглеродистый электрод площадью поверхности 1,0—2,0 см^2.

Индикаторная система: два одинаковых платиновых электрода площадью 1 см^2 с источником напряжения, обеспечивающим подачу напряжения на электроды не менее 100 мВ.

Секундомер.

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

Квасцы железоаммонийные, раствор молярной концентрации 0,5 моль/дм^3: 240 г железоаммо-

нийных квасцов растворяют в 500 $см^3$ воды, осторожно приливают 100 $см^3$ серной кислоты и нагревают до полного растворения солей. Раствор охлаждают, доливают водой до 1 $дм^3$, тщательно перемешивают и фильтруют через фильтр средней плотности.

Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор концентрации 12 $г/дм^3$: 12 г соли Мора растворяют в 400—500 $см^3$ воды, осторожно приливают 50 $см^3$ серной кислоты, охлаждают, доливают водой до 1 $дм^3$, перемешивают и фильтруют через сухой фильтр средней плотности.

Кислота серная по ГОСТ 4204 или ГОСТ 14262, раствор с молярной концентрацией эквивалента 0,1 $моль/дм^3$.

Остальные реактивы и растворы по 4.2 и 6.2.

5.3 Проведение анализа

Навеску стали согласно таблице 1 растворяют по 4.3 в зависимости от химического состава стали.

Таблица 1

Массовая доля ванадия, %	Масса навески стали, г	Сила генераторного тока, мА
От 0,005 до 0,02 включ.	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

При массовой доле хрома в стали свыше 5 % его отделяют по 4.3.1 или 4.3.2.

К раствору, полученному способами, указанными в 4.3, приливают 1—2 $см^3$ раствора соли Мора.

Для сталей, легированных хромом, к полученному раствору приливают 10 $см^3$ раствора уксуснокислого натрия и выдерживают в течение 1 ч.

Стакан с анализируемым раствором устанавливают на мешалку, включают перемешивание, прибавляют 10 $см^3$ железоаммонийных квасцов, по каплям приливают раствор марганцовокислого калия (25 $г/дм^3$) до устойчивой в течение 1 мин розовой окраски раствора. Через 1—2 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия (20 $г/дм^3$) до полного исчезновения розовой окраски и немедленно 1—2 г мочевины.

В стакан опускают генераторный и индикаторные электроды, устанавливают на индикаторные электроды напряжение поляризации 50—100 мВ. В другой стакан, заполненный серной кислотой с молярной концентрацией эквивалента 0,1 $моль/дм^3$, 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 7.1.

6 Определение ванадия методами амперометрического, потенциометрического или визуального титрования (при массовой доле от 0,05 % до 10,0 %)

6.1 Сущность метода

Метод основан на окислении ванадия (IV) марганцовокислым калием в кислой среде и титровании ванадия (V) раствором сернокислого аммония-железа (II). Конечную точку титрования определяют амперометрически, потенциометрически или визуально.

6.2 Аппаратура, реактивы и растворы

Любые установки, пригодные для потенциометрического или амперометрического титрования ванадия, обеспечивающие заданные метрологические характеристики точности определения ванадия.

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478.

Калий пиросернокислый по ГОСТ 7172.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83, раствор массовой концентрации 2 г/дм^3.

Кислота фенилантраниловая, раствор массовой концентрации 2 г/дм^3: 0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют в 100 см^3 горячего раствора углекислого натрия.

Остальные реактивы и растворы по 4.2.

6.3 Проведение анализа

Навеску стали, в зависимости от массовой доли ванадия (таблица 2), помещают в стакан вместимостью 400 см^3 и растворяют одним из нижеуказанных способов в зависимости от химического состава стали.

Таблица 2

Массовая доля ванадия, %	Масса навески стали, г
От 0,05 до 0,5 включ.	1
Св. 0,5 » 1,0 »	0,5
» 1,0 » 2,0 »	0,25
» 2,0 » 10,0 »	0,1

При массовой доле хрома менее 3,0 % и отсутствии вольфрама к навеске приливают 50 см^3 раствора серной кислоты (1:4) и нагревают до растворения. К раствору температурой 50 °С прибавляют надсернокислый аммоний приблизительно 3 г на 1 г навески до получения прозрачного раствора. Раствор медленно нагревают до кипения и кипятят не менее 10 мин для разрушения остатка надсернокислого аммония, приливают 5—10 см^3 раствора сернокислого железа (II), затем добавляют воду до объема 100 см^3 и охлаждают. При массовой доле хрома менее 3 % и отсутствии вольфрама пробы, нерастворимые в серной кислоте, растворяют в 20 см^3 соляной кислоты и 20 см^3 азотной кислоты. Затем добавляют 15 см^3 серной кислоты и раствор выпаривают до выделения паров серной кислоты. Если при этом остается карбидный остаток, то к горячему раствору прибавляют осторожно по каплям азотную кислоту и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты, охлаждают, добавляют воды до растворения солей и раствор вновь выпаривают до выделения паров серной кислоты. Соли растворяют в воде, добавляют воду до объема 100 см^3. При анализе сталей, содержащих большое количество карбидов, нерастворимый остаток фильтруют на фильтр средней плотности, содержащий небольшое количество фильтробумажной массы, собирая фильтрат в стакан вместимостью 400 см^3. Осадок на фильтре промывают 5—6 раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 750 °С—800 °С и охлаждают. Осадок в тигле смачивают 2—3 каплями воды, прибавляют 2—3 капли серной кислоты и 3—4 см^3 фтористоводородной кислоты. Содержимое тигля осторожно выпаривают досуха и прокаливают при 550 °С—600 °С. Остаток в тигле сплавляют с 1—2 г пиросернокислого калия. Тигель охлаждают и сплав выщелачивают при нагревании в 30—40 см^3 воды. Полученный раствор присоединяют к основному фильтру. К охлажденному раствору добавляют 5—10 см^3 раствора сернокислого железа (II). При анализе сталей, содержащих более 3 % хрома и не содержащих вольфрама, к навеске приливают 20—30 см^3 соляной кислоты, раствор нагревают, прибавляют 10—15 см^3 азотной кислоты и продолжают нагревать до растворения навески.

При массовой доле вольфрама более 3 % пробы растворяют соответствующим способом в зависимости от содержания хрома с добавлением 10 см^3 фосфорной кислоты при потенциометрическом и визуальном титровании и 5 см^3 при амперометрическом титровании.

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 4.3.1 или 4.3.2.

Раствор, полученный одним из вышеуказанных способов, переносят в стакан для титрования, прибавляют воду до 150 см^3 и охлаждают до температуры не выше 15 °С.

При массовой доле хрома в стали более 3 % через 2 мин прибавляют 10 см^3 раствора уксуснокислого натрия и выдерживают 1 ч.

К раствору при постоянном перемешивании прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия (25 г/дм^3) до появления легкой розовой окраски, устойчивой в течение 2—3 мин. Через 1—2 мин прибавляют по каплям раствор азотистокислого натрия (20 г/дм^3) при интенсивном пере-

мешивании раствора до полного исчезновения розовой окраски и немедленно прибавляют 10 $см^3$ мочевины. Раствор перемешивают и через 3 мин титруют раствором соли Мора с молярной концентрацией эквивалента 0,01 моль/$дм^3$, устанавливая конечную точку титрования потенциометрическим (в присутствии 10 $см^3$ фосфорной кислоты) или амперометрическим методом на соответствующей установке.

При визуальном определении конечной точки титрования к раствору, подготовленному для титрования, прибавляют 5—6 капель раствора фенилантраниловой кислоты и титруют его раствором соли Мора до перехода вишневой окраски раствора в желто-зеленую.

Массовую долю ванадия рассчитывают по 7.1.

7 Обработка результатов

7.1 Массовую долю ванадия X, %, вычисляют по формулам:

- при объемном амперометрическом, потенциометрическом или визуальном титровании

$$X = \frac{V T 100}{m}, \qquad (2)$$

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

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

m — масса навески стали, г;

- при кулонометрическом титровании

$$X = \frac{K I t 100}{m}, \qquad (3)$$

где $K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} = 0{,}0005280$;

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.

7.2 Нормы погрешности и нормативы контроля погрешности результатов измерения массовой доли ванадия приведены в таблице 3.

Таблица 3

В процентах

Массовая доля ванадия	Предельная погрешность результатов анализа Δ	Норматив оперативного контроля сходимости d_1	Норматив оперативного контроля сходимости d_2	Норматив оперативного контроля воспроизводимости $d_в$	Норматив оперативного контроля точности δ
От 0,005 до 0,01 включ.	0,0024	0,0025	0,0031	0,0030	0,0016
Св. 0,01 » 0,02 »	0,004	0,004	0,004	0,004	0,002
» 0,02 » 0,05 »	0,006	0,006	0,007	0,007	0,004
» 0,05 » 0,1 »	0,010	0,010	0,012	0,012	0,006
» 0,1 » 0,2 »	0,017	0,018	0,021	0,021	0,011
» 0,2 » 0,5 »	0,026	0,028	0,034	0,033	0,017
» 0,5 » 1,0 »	0,04	0,04	0,05	0,05	0,02
» 1,0 » 2,0 »	0,05	0,06	0,07	0,07	0,03
» 2,0 » 5 »	0,08	0,09	0,11	0,10	0,05
» 5 » 10 »	0,12	0,12	0,15	0,15	0,08

Нормативы оперативного контроля сходимости, воспроизводимости и точности рассчитаны при доверительной вероятности P = 0,95.

Алгоритмы оперативного контроля погрешности измерений и периодичность его проведения — по ГОСТ 28473.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Спектрофотометрический метод с N-БФГА (ИСО 4942:1988)

А.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает спектрофотометрический метод определения ванадия с N-БФГА (N-бензоилфенилгидроксиламином $[C_6H_5CON(OH)C_6H_5]$) в стали и чугуне.

Метод применяют для определения содержания ванадия в интервале массовых долей от 0,005 % до 0,5 %.

А.2 Нормативные ссылки

В настоящем приложении использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 7565—81 (ИСО 377-2—89) Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

А.3 Сущность метода

Метод основан на растворении навески в кислотах. Влияние железа устраняют добавлением ортофосфорной кислоты к аликвотной части раствора. Добавлением перманганата калия окисляют ванадий до пятивалентного состояния.

Селективно восстанавливают избыток перманганата калия нитритом натрия в присутствии карбамида, добавляют N-БФГА и хлористоводородную кислоту для образования комплекса, далее экстрагируют комплекс в трихлорметан.

Спектрометрическое измерение абсорбции проводят при длине волны $\lambda = 535$ нм.

А.4 Реактивы и растворы

В ходе анализа, если нет других указаний, используют реактивы установленной аналитической степени чистоты, дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

А.4.1 Кислота хлористоводородная, $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3.

А.4.2 Кислота хлористоводородная, $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3, разбавленная 4:1.

А.4.3 Кислота азотная, $\rho \approx 1{,}40$ г/см^3.

А.4.4 Кислота хлорная, $\rho \approx 1{,}67$ г/см^3.

А.4.5 Кислота ортофосфорная, $\rho \approx 1{,}71$ г/см^3.

А.4.6 Кислота ортофосфорная, $\rho \approx 1{,}71$ г/см^3, разбавленная 1:1.

А.4.7 Смесь хлористоводородной и азотной кислот.

Смешивают три объема хлористоводородной кислоты (А.4.1) с одним объемом азотной кислоты (А.4.3). Готовят свежую смесь по мере необходимости.

А.4.8 Пероксид водорода, раствор 300 г/дм^3.

А.4.9 Натрия нитрит, раствор 3 г/дм^3.

А.4.10 Карбамид, раствор 250 г/дм^3.

А.4.11 Натрия триполифосфат $(Na_5P_3O_{10})$, раствор 100 г/дм^3.

А.4.12 Калия перманганат, раствор 3 г/дм^3.

А.4.13 Трихлорметан (хлороформ).

А.4.14 N-БФГА, раствор в трихлорметане 2,5 г/дм^3.

Растворяют 0,25 г N-бензоилфенилгидроксиламина $[C_6H_5CON(OH)C_6H_5]$ в 100 см^3 трихлорметана (А.4.13). Используют свежеприготовленный раствор или готовый раствор хранят в посуде из темного стекла.

А.4.15 Железо, раствор 10 г/дм^3.

Взвешивают с точностью до 1 мг 5,0 г чистого железа, свободного от ванадия или с известным по возможности наиболее низким содержанием ванадия. Помещают в стакан вместимостью 500 см^3, накрывают его часовым стеклом и добавляют 100 см^3 смеси кислот (А.4.7). После бурного выделения паров осторожно нагревают до полного растворения железа.

Добавляют 100 см^3 хлорной кислоты (А.4.4) и увеличивают температуру нагревания до тех пор, пока не начнется флуктуация белых паров хлорной кислоты в стакане. Продолжают выпаривание еще около 3 мин.

Затем содержимое стакана охлаждают, добавляют 100 см^3 горячей воды и встряхивают до растворения солей. Добавляют несколько капель пероксида водорода (А.4.8), нагревают постепенно до кипения и продол-

жают кипятить около 2 мин. Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают.

А.4.16 Стандартные растворы ванадия.

А.4.16.1 Ванадий, основной раствор 1,0 $г/дм^3$: высушивают несколько граммов метаванадата аммония (NH_4VO_3) в сушильном шкафу при 100 °С—105 °С (см. примечание) не менее 1 ч и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Взвешивают с точностью до 1 мг 2,296 г высушенного продукта, помещают в стакан вместимостью 600 $см^3$, добавляют 400 $см^3$ горячей воды и осторожно кипятят до полного растворения. Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ этого раствора содержит 1 мг ванадия.

Примечание — При температуре высушивания свыше 110 °С возможно разложение метаванадата аммония. В связи с этим следует поддерживать указанную температуру.

А.4.16.2 Ванадий, стандартный раствор 50 $мг/дм^3$: отбирают 5 $см^3$ основного раствора (А.4.16.1) в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают. 1 $см^3$ этого раствора содержит 50 мкг ванадия.

А.5 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование.

Спектрометр.

Вся мерная посуда должна соответствовать ГОСТ 29251, ГОСТ 29169 или ГОСТ 1770.

А.6 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ 7565.

А.7 Методика проведения анализа

Внимание. Пары хлорной кислоты взрывоопасны в присутствии аммиака, паров азотистой кислоты или любых органических материалов.

А.7.1 Навеска

В зависимости от предполагаемой массовой доли ванадия навеску взвешивают с точностью до 1 мг.

При массе навески приблизительно:

1,0 г содержание ванадия — от 0,005 % до 0,10 %;

0,50 г » » » 0,10 % » 0,20 %;

0,20 г » » » 0,20 % » 0,50 %.

А.7.2 Контрольный опыт

Проводят контрольный опыт параллельно с определением по той же самой методике, используя те же количества всех реактивов, как указано в А.7.3.2 и А.7.3.3, но заменяя испытуемый раствор раствором железа (А.4.15).

А.7.3 Проведение анализа

А.7.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Помещают навеску (А.7.1) в стакан вместимостью 250 $см^3$, накрывают стакан часовым стеклом и добавляют 20—30 $см^3$ смеси кислот (А.4.7). После бурного выделения газов осторожно нагревают до полного растворения пробы. Добавляют 15—20 $см^3$ хлорной кислоты (А.4.4), повышают температуру нагревания до тех пор, пока белые пары хлорной кислоты не заполнят стакан, и продолжают в течение 3 мин выпаривание. Охлаждают, добавляют около 30 $см^3$ горячей воды, встряхивают до растворения солей. Добавляют пероксид водорода (А.4.8) по каплям до восстановления хрома, постепенно нагревают до кипения и выдерживают при температуре кипения 1—2 мин для разложения избытка пероксида водорода. После охлаждения раствор фильтруют через бумажный фильтр средней плотности и собирают фильтрат в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, промывая фильтр несколько раз теплой водой. Разбавляют водой до метки и перемешивают.

А.7.3.2 Окисление ванадия

Помещают 25,0 $см^3$ испытуемого раствора (А.7.3.1) в делительную воронку вместимостью 125 $см^3$. Добавляют 2,0 $см^3$ ортофосфорной кислоты (А.4.6) и 5,0 $см^3$ воды и встряхивают воронку вращательным движением. Добавляют 0,8 $см^3$ раствора перманганата калия (А.4.12), встряхивают таким же способом и оставляют на 4 мин. Добавляют 5,0 $см^3$ раствора карбамида (А.4.10) и затем добавляют по каплям при перемешивании вращательным движением 1,0 $см^3$ раствора нитрита натрия (А.4.9). Выдерживают 1 мин.

А.7.3.3 Экстракция

Добавляют 25,0 $см^3$ хлористоводородной кислоты (А.4.2) и 10 $см^3$ раствора N-БФГА в трихлорметане (А.4.14) в делительную воронку и встряхивают фазы в течение 45 с. После того, как слои разделятся, просушивают органическую фазу, фильтруя ее через фильтровальную бумагу, помещенную в обычную воронку, или через хлопковый адсорбент (вату), помещенный в ствол делительной воронки, в сухую мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Водную фазу сохраняют. Добавляют 10,0 $см^3$ трихлорметана (А.4.13) к водной фазе, оставшейся в делительной воронке, и снова встряхивают в течение 30 с. Дают слоям разделиться и соединяют органическую фазу с основным экстрактом, разбавляют до метки трихлорметаном (А.4.13) и перемешивают (см. примечание).

Примечание — Желательно создавать одинаковые условия для испытуемого и калибровочных растворов, проводя каждый раствор один за другим через все стадии анализа от окисления ванадия (А.7.3.2) до экстракции (А.7.3.3), избегая развития окраски для группы растворов и выполняя каждую процедуру без задержки, если не оговорены другие условия.

А.7.3.4 Спектрофотометрическое измерение

Проводят спектрофотометрическое измерение испытуемого раствора при длине волны около 535 нм в кювете длиной оптического слоя 1 см (А.5) после приведения абсорбции к нулю относительно трихлорметана (А.4.13).

А.7.4 Калибровочный график

А.7.4.1 Приготовление калибровочных растворов

Помещают по 25,0 см^3 аликвотных частей раствора железа (А.4.15) в делительные воронки вместимостью 125 см^3. Добавляют соответствующие объемы стандартного раствора ванадия (А.4.16.2) и воды в соответствии с таблицей А.1, встряхивают воронку вращательным движением по А.7.3.2 и А.7.3.3, но без добавления 5 см^3 воды, как в А.7.3.2.

Таблица А.1

Объем стандартного раствора ванадия, см^3	Объем воды, см^3	Соответствующая концентрация ванадия, мкг/см^3
0*)	5,0	0
0,5	4,5	0,5
1,0	4,0	1,0
2,0	3,0	2,0
4,0	1,0	4,0
5,0	0	5,0
*) Раствор для проведения контрольного опыта (нулевой раствор).		

А.7.4.2 Спектрофотометрические измерения

Выполняют спектрофотометрические измерения для каждого раствора при длине волны около 535 нм после установления спектрофотометра на нулевую абсорбцию относительно нулевого раствора калибровочного графика.

А.7.4.3 Построение калибровочного графика

Строят калибровочный график, откладывая значения абсорбции относительно концентраций ванадия в измеряемых растворах, выраженных в микрограммах на кубический сантиметр.

А.8 Определение результатов

А.8.1 Обработка результатов

Массовую долю ванадия V, %, вычисляют по формуле

$$V = (\rho_{V_1} - \rho_{V_0}) \cdot \frac{1}{10^6} \cdot \frac{V_0}{V_1} \cdot \frac{V_t}{m} \cdot 100 + \frac{C}{m} = (\rho_{V_1} - \rho_{V_0}) \cdot \frac{1}{10^6} \cdot \frac{100}{25} \cdot \frac{50}{m} \cdot 100 + \frac{C}{m} =$$

$$= (\rho_{V_1} - \rho_{V_0}) \cdot \frac{1}{50\,m} + \frac{C}{m}, \qquad (A.1)$$

где ρ_{V_1} — концентрация ванадия в окрашенном испытуемом растворе, мкг/см^3;

ρ_{V_0} — концентрация ванадия в растворе холостого опыта, мкг/см^3;

V_0 — объем испытуемого раствора, см^3;

V_1 — объем аликвотной части раствора, см^3;

V_t — объем окрашенного испытуемого раствора, см^3;

m — масса навески, г;

C — массовая доля ванадия в железе, используемом для проведения контрольного опыта и калибровки, %.

А.9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

- всю информацию о лаборатории и данные анализа;
- использованный метод со ссылкой на настоящий стандарт;
- результаты и форму образцов;
- операции, не предусмотренные в настоящем стандарте или любые необязательные операции, которые могут повлиять на результаты анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Сталь и чугун. Определение содержания ванадия. Метод пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ИСО 9647:1989)

Б.1 Назначение и область применения

Настоящий стандарт устанавливает пламенный атомно-абсорбционный спектрометрический метод определения ванадия в стали и чугуне.

Метод применим для определения массовой доли ванадия от 0,005 % до 1,0 % при условии, что масса вольфрама в навеске не превышает 10 мг и/или масса титана — не более 5 мг.

Б.2 Нормативные ссылки

В настоящем приложении использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная, лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 7565—81 (ИСО 377-2—89) Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для определения химического состава

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной меткой

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

Б.3 Сущность метода

Метод основан на растворении навески пробы в хлористоводородной, азотной и хлорной кислотах, добавлении раствора алюминия в качестве спектрохимического буфера, распылении раствора в пламени динитрооксид-ацетилен, спектрометрическом измерении значения поглощения излучения лампы с полым катодом свободными атомами на ванадий при длине волны 318,4 нм.

Б.4 Реактивы и растворы

Если нет других указаний, используют реактивы установленной аналитической степени чистоты, дистиллированную воду или воду эквивалентной чистоты.

Б.4.1 Чистое железо, содержащее менее 0,0005 % ванадия.

Б.4.2 Кислота хлористоводородная, $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3.

Б.4.3 Кислота азотная, $\rho \approx 1{,}40$ г/см^3.

Б.4.4 Кислота хлорная, $\rho \approx 1{,}67$ г/см^3.

Б.4.5 Кислота хлористоводородная, $\rho \approx 1{,}19$ г/см^3, разбавленная 1:50.

Б.4.6 Алюминий, раствор 20 г/дм^3: растворяют 90 г 6-водного хлорида алюминия ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) в 300 см^3 воды и добавляют 5 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2), разбавляют водой до 500 см^3 и перемешивают.

Б.4.7 Ванадий, стандартные растворы.

Б.4.7.1 Основной раствор 2,0 г/дм^3 ванадия

Б.4.7.1.1 Приготовление стандартного раствора из металлического ванадия: массу навески пробы 1,000 г, взятую с точностью до 0,001 г из высокочистого ванадия (чистотой > 99,9 %), растворяют в 30 см^3 царской водки [смешивают 3 объема хлористоводородной кислоты (Б.4.2) с 1 объемом азотной кислоты (Б.4.3)]. Раствор выпаривают почти досуха и добавляют 20 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2). Раствор охлаждают и переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого раствора содержит 2,0 мг ванадия.

Б.4.7.1.2 Приготовление раствора метаванадата аммония:

Несколько граммов метаванадата аммония (NH_4VO_3) (чистотой > 99,9 %) высушивают в сушильном шкафу при 100 °С—105 °С (см. примечание) не менее 1 ч и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе. Навеску 2,296 г высушенного продукта помещают в стакан вместимостью 600 см^3, добавляют 400 см^3 горячей воды и растворяют при слабом кипении. Охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают.

1 см^3 этого раствора содержит 2,0 мг ванадия.

Примечание — При температуре высушивания свыше 110 °С может произойти разложение метаванадата аммония. Следует строго выдерживать указанную температуру высушивания.

Б.4.7.2 Стандартный раствор 0,08 г/дм^3

Помещают 10 см^3 основного раствора (Б.4.7.1) в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Разбавляют до метки водой и перемешивают. Готовят стандартный раствор непосредственно перед применением.

1 см^3 этого раствора содержит 0,08 мг ванадия.

Б.5 Аппаратура

Вся мерная стеклянная посуда должна быть класса А в соответствии с ГОСТ 29251, ГОСТ 29169, ГОСТ 1770.

Обычное лабораторное оборудование и оборудование, указанное в Б.5.1.

Б.5.1 Атомно-абсорбционный спектрометр.

Лампа с полым ванадиевым катодом; для образования стойкого ясного красного пламени используются достаточно чистые динитрооксид и ацетилен, свободные от воды, масла и ванадия.

Применяемый атомно-абсорбционный спектрометр должен после оптимизации режима работы по Б.7.3.4 иметь предел чувствительности и характеристическую концентрацию (Б.5.1.4), соответствующие значениям, определенным изготовителем прибора, и критериям точности по Б.5.1—Б.5.1.3.

Б.5.1.1 Минимальная точность (В.1, приложение В)

Вычисляют стандартное отклонение 10 значений абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора. Стандартное отклонение не должно превышать 1,0 % средней абсорбции.

Вычисляют стандартное отклонение 10 значений абсорбции наименее концентрированного градуировочного раствора (исключая нулевой раствор). Стандартное отклонение не должно превышать 0,5 % среднего значения абсорбции наиболее концентрированного градуировочного раствора.

Б.5.1.2 Предел обнаружения (В.2, приложение В)

Предел обнаружения вычисляют как удвоенное стандартное отклонение 10 значений абсорбции раствора, содержащего соответствующий элемент с выбранным уровнем концентрации, дающим абсорбцию чуть выше, чем нулевой раствор. Предел обнаружения ванадия в матрице, подобной конечному испытуемому раствору навески пробы, должен быть менее 0,3 мкг/дм^3 ванадия.

Б.5.1.3 Линейность градуировочного графика (В.3, приложение В)

Наклон градуировочного графика для верхних 20 % концентрационной области (выраженный как изменение в абсорбции) не должен быть менее 0,7 значений наклона для нижних 20 % концентрационной области, определенных таким же способом.

Для приборов с автоматической градуировкой с применением двух или более стандартных образцов необходимо до анализа убедиться с помощью показаний абсорбции, что изложенные выше требования к линейности градуировки выполнялись.

Б.5.1.4 Характеристическая концентрация (В.4, приложение В)

Характеристическая концентрация ванадия в матрице, аналогичной конечному испытуемому раствору навески пробы, должна быть менее 1,0 мкг/дм^3 ванадия.

Б.5.2 Вспомогательное оборудование

Для оценки критериев по Б.5.1.1—Б.5.1.3 и для всех последующих измерений следует использовать ленточный самописец и/или цифровое считывающее устройство.

Расширение шкалы может быть использовано до тех пор, пока наблюдаемый шум не превысит погрешность считывающего устройства, и всегда рекомендуется использовать для значений абсорбции ниже 0,1.

Если необходимо использовать расширение шкалы, а прибор не имеет устройства для определения значения коэффициента расширения шкалы, это значение может быть рассчитано простым делением значений абсорбции соответствующего раствора, полученных с расширением и без расширения шкалы.

Б.6 Отбор образцов

Отбор образцов проводят в соответствии с ГОСТ 7565.

Б.7 Проведение анализа

Внимание. Пары хлорной кислоты взрывоопасны в присутствии аммиака, паров азотистой кислоты или любых органических материалов.

Б.7.1 Навеска пробы

В зависимости от предполагаемой массовой доли ванадия навески взвешивают:

1,00 г — при массовой доли ванадия от 0,005 % до 0,2 % с точностью до 0,001 г;

0,2 г — при массовой доле ванадия от 0,2 % до 1,0 % с точностью до 0,0002 г.

Б.7.2 Контрольный опыт

Параллельно с определением по той же самой методике проводят контрольный опыт, используя те же количества всех реактивов, включая чистое железо (Б.4.1).

Б.7.3 Определение

Б.7.3.1 Приготовление испытуемого раствора

Помещают навеску (Б.7.1) в стакан вместимостью 250 см^3. Добавляют 10 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2) и 4 см^3 азотной кислоты (Б.4.3), накрывают стакан часовым стеклом. После прекращения вспенивания добавляют 10 см^3 хлорной кислоты (Б.4.4) и выпаривают раствор до паров хлорной кислоты. Снимают часовое стекло и выпаривают до полной отгонки паров хлорной кислоты.

Охлаждают, добавляют 10 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2) и 20 см^3 воды и осторожно нагревают до растворения солей. Отфильтровывают раствор через фильтр средней плотности в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Промывают фильтр с осадком теплой разбавленной хлористоводородной кислотой (Б.4.5), собирая промывные воды в ту же колбу. Раствор охлаждают, добавляют 10 см^3 раствора алюминия (Б.4.6), разбавляют водой до метки и перемешивают.

Б.7.3.2 Приготовление градуировочных растворов

Б.7.3.2.1 При массовой доле ванадия менее 0,2 %

Отбирают в 7 стаканов вместимостью 250 см^3 по (1,00 ± 0,01) г чистого железа (Б.4.1), добавляют по 10 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2) и 4 см^3 азотной кислоты (Б.4.3), накрывают стаканы часовым стеклом. После прекращения вспенивания растворы охлаждают, затем добавляют из бюретки раствор ванадия (Б.4.7.2) в соответствии с таблицей Б.1.

Таблица Б.1

Объем стандартного раствора ванадия, см^3	Масса ванадия, мг
0*)	0
2,5	0,20
5,0	0,40
10,0	0,80
15,0	1,20
20,0	1,60
25,0	2,00
*) Раствор для проведения контрольного опыта (нулевой раствор).	

Определение продолжают, как указано в Б.7.3.1, начиная со слов: «добавляют 10 см^3 хлорной кислоты (Б.4.4)».

Б.7.3.2.2 При массовой доле ванадия от 0,2 % до 1,0 %

Отбирают в 7 стаканов вместимостью 250 см^3 навески чистого железа (0,20 ± 0,01) г и соответственно добавляют по 10 см^3 хлористоводородной кислоты (Б.4.2) и 4 см^3 азотной кислоты (Б.4.3) и накрывают стаканы часовым стеклом. После прекращения вспенивания охлаждают, затем добавляют из бюретки стандартный раствор ванадия (Б.4.7.2) в соответствии с таблицей Б.1. Продолжают определение, как описано в Б.7.3.1, начиная со слов: «добавляют 10 см^3 хлорной кислоты (Б.4.4)».

Б.7.3.3 Настройка атомно-абсорбционного спектрометра приведена в таблице Б.2.

Таблица Б.2

Тип лампы	С полым катодом на ванадий
Длина волны	318,4 нм
Пламя	Динитрооксид-ацетилен, пламя с красным факелом, отрегулированное на максимальную чувствительность по ванадию
Ток лампы	По рекомендации изготовителя
Ширина щели	То же

Примечание — По рекомендации изготовителя необходимо соблюдать следующие меры безопасности:

- учитывать взрывчатую природу ацетилена при регулировках, связанных с его потреблением;
- защищать глаза оператора от ультрафиолетового излучения с помощью светофильтра;
- очищать головку горелки от нагара, т.к. плохо очищенная горелка может давать вспышки;
- следить за тем, чтобы сифон был заполнен водой.

Б.7.3.4 Оптимизация режима работы атомно-абсорбционного спектрометра

Необходимо соблюдать инструкцию изготовителя при подготовке прибора к работе. После того, как ток лампы, длина волны и поток газа отрегулированы и горелка зажжена, распыляют воду до установления стабильных показаний прибора.

Устанавливают значение абсорбции на нуль, распыляя нулевой раствор (Б.7.3.2).

Выбирают время интегрирования или настройку затухания для того, чтобы получать устойчивый сигнал для выполнения критериев точности по Б.5.1.1—Б.5.1.3.

Регулируют пламя, чтобы получить красный факел пламени высотой около 20 мм. Поочередно распыляют градуировочные растворы наиболее концентрированный и нулевой, регулируя поток газа и положение горелки (горизонтальное, вертикальное и угловое) до тех пор, пока разность в значениях абсорбции между этими градуировочными растворами не станет максимальной. Проверяют, чтобы спектрометр был точно выведен на нужную длину волны. Оценивают критерии по Б.5.1.1—Б.5.1.3 и дополнительно выполняют требование Б.5.1.4 для гарантии того, что прибор подготовлен для измерения.

Б.7.3.5 Спектрометрические измерения

Устанавливают расширение шкалы так, чтобы наиболее концентрированный градуировочный раствор давал отклонение, близкое к полной шкале. Распыляют градуировочные растворы в возрастающем порядке,

соответственно повторяя измерения до тех пор, пока каждый из них будет давать установленную точность, таким образом показывая, что прибор достиг заданной стабильности. Выбирают два градуировочных раствора. Раствор 1, имеющий абсорбцию чуть ниже, чем у испытуемого раствора, и раствор 2, имеющий абсорбцию чуть выше, чем у испытуемого раствора.

Распыляют растворы сначала в возрастающем, затем в убывающем порядке с контролируемым раствором в качестве среднего раствора, в каждом случае измеряя абсорбцию относительно воды.

Снова распыляют полный набор градуировочных растворов (см. примечание). Эти операции невозможно выполнять на автоматических приборах, которые принимают только два градуировочных раствора. В этом случае растворы 1 и 2 не следует применять для первичной градуировки, но их можно проанализировать поочередно с контролируемым раствором. Распыляют градуировочные растворы с небольшими интервалами времени в процессе измерения испытуемых растворов.

Если результаты становятся неточными, то необходимо очистить горелку от загрязнения.

Получают абсорбцию каждого градуировочного раствора.

Получают значение абсорбции испытуемого раствора и среднее значение абсорбции раствора контрольного опыта.

По градуировочному графику (Б.7.4) переводят значение абсорбции испытуемого раствора и раствора контрольного опыта в концентрацию ванадия.

Примечание — При применении хлорной кислоты соблюдают следующие меры предосторожности:

- распыляют все растворы в течение кратчайшего периода времени;
- всегда распыляют дистиллированную воду в промежутках между распылением испытуемых растворов, растворов для контрольного опыта и/или градуировочных растворов. Доводят до минимума всасывание воздуха;
- часто очищают горелку, не допуская ее загрязнения, и полностью промывают ее внутри и снаружи;
- обеспечивают оператора ушными протекторами и защитными очками.

Б.7.4 Построение градуировочного графика

Необходимо строить отдельный градуировочный график для каждой серии измерений и каждого ожидаемого диапазона содержания ванадия.

При использовании чистых металлов и реактивов нулевой раствор должен давать несущественно малую абсорбцию. В этом случае строят градуировочный график, откладывая среднее значение абсорбции градуировочных растворов на осях координат относительно содержания ванадия в микрограммах на миллилитр. Сравнивают значение абсорбции анализируемого раствора и значение абсорбции двух ближайших градуировочных растворов по графику.

Если нулевой раствор имеет значительную абсорбцию, то требуется более полная методика. В этом случае концентрацию ванадия в нулевом растворе ρ_Z, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$\rho_Z = \rho_{c1} \cdot \frac{A_Z}{A_{c1} - A_Z}, \qquad (Б.1)$$

где ρ_{c1} — концентрация ванадия, добавленная к первому градуировочному раствору, мкг/см^3;

A_Z — значение абсорбции нулевого раствора;

A_{c1} — значение абсорбции первого градуировочного раствора.

Полученное значение ρ_Z добавляют к каждой номинальной концентрации для получения градуировочного графика, проходящего через начало координат. Сравнивают значение абсорбции нулевого раствора, анализируемого раствора и двух ближайших градуировочных растворов с этим графиком. Вычитают концентрацию нулевого раствора из концентраций других растворов.

Строят градуировочный график, откладывая значения абсорбции градуировочных растворов в зависимости от содержания ванадия, выраженного в микрограммах на кубический сантиметр. Сравнивают абсорбцию для двух ближайших градуировочных растворов с графиком. Если два градуировочных показания не отличаются от графика более, чем это позволяет критерий точности, то показания анализируемого раствора также приемлемы.

Б.8 Обработка результатов

Б.8.1 Массовую долю ванадия W_V, %, вычисляют по формуле

$$W_V = \frac{(\rho_0 - \rho_1)\,100}{10^6} \cdot \frac{100}{m} + C = \frac{\rho_0 - \rho_1}{100\,m} + C, \qquad (Б.2)$$

где ρ_0 — концентрация ванадия в анализируемом растворе, определенная из градуировочного графика (Б.7.4), мкг/см^3;

ρ_1 — концентрация ванадия в растворе контрольного опыта (Б.7.2), мкг/см^3;

C — массовая доля ванадия в железе, используемом для контрольного опыта, %;

m — масса навески пробы, г.

Б.9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

- всю информацию о лаборатории и данных анализа;
- использованный метод со ссылкой на настоящий стандарт;
- результаты и форму образцов;
- особенности, замеченные в ходе проведения анализа;
- операции, не предусмотренные в настоящем стандарте или любые необязательные операции, которые могут повлиять на результаты анализа.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Методики для определения инструментальных критериев прибора

В.1 Определение минимальной точности

Распыляют наиболее концентрированный градуировочный раствор 10 раз, получают 10 отдельных показаний абсорбции A_A и рассчитывают среднее значение $\bar{A}_A$.

Распыляют наименее концентрированный градуировочный раствор (исключая нулевой градуировочный раствор) 10 раз, получают показания значений абсорбции A_{B_i} и рассчитывают среднее значение $\bar{A}_B$.

Стандартные отклонения S_A и S_B наиболее и наименее концентрированных растворов соответственно получают из уравнений

$$S_A = \sqrt{\frac{\Sigma (A_{A_i} - \bar{A}_A)^2}{9}}; \qquad (B.1)$$

$$S_B = \sqrt{\frac{\Sigma (A_{B_i} - \bar{A}_B)^2}{9}}. \qquad (B.2)$$

Минимальная точность наиболее и наименее концентрированных градуировочных растворов получена из $S_A \cdot \frac{100}{\bar{A}_A}$ и $S_B \cdot \frac{100}{\bar{A}_B}$ соответственно.

В.2 Определение предела обнаружения ρ_{min}

Готовят два раствора с тем же химическим составом, что и раствор образца, но массовая доля определяемого элемента в одном из них должна быть такой, чтобы известная концентрация ρ' давала абсорбцию A', приблизительно равную 0,01, второй раствор служит в качестве контрольного опыта с абсорбцией A_0.

Распыляют растворы каждый по 10 раз, записывая каждое показание в течение 10 с и используя достаточное расширение шкалы для того, чтобы сделать отклонение в сигнале ясно видимым.

Вычисляют среднюю абсорбцию из показаний $\bar{A}'$ и $\bar{A}_0$. Стандартное отклонение $S_{A'}$ вычисляют по формуле

$$S_{A'} = \sqrt{\frac{\Sigma (A_i' - \bar{A}')^2}{9}}, \qquad (B.3)$$

где A_i' — индивидуально измеренное показание абсорбции;

$\bar{A}'$ — среднее значение из A_i'.

Предел чувствительности ρ_{min} определяют по формуле

$$\rho_{min} = \frac{\rho' S_A k}{\bar{A}' - \bar{A}_0} \qquad (B.4)$$

(k обычно берется равным 2).

В.3 Критерий линейности градуировочной кривой

После построения градуировочного графика (рисунок В.1), прежде чем его применять, необходимо проверить его линейность. Для этого определяют абсорбцию A, соответствующую 20 % диапазона концентраций

в области верхней части графика, и абсорбцию *B*, соответствующую нижним 20 % диапазона концентраций. Рассчитывают отношение *A:B*. Оно не должно быть менее 0,7.

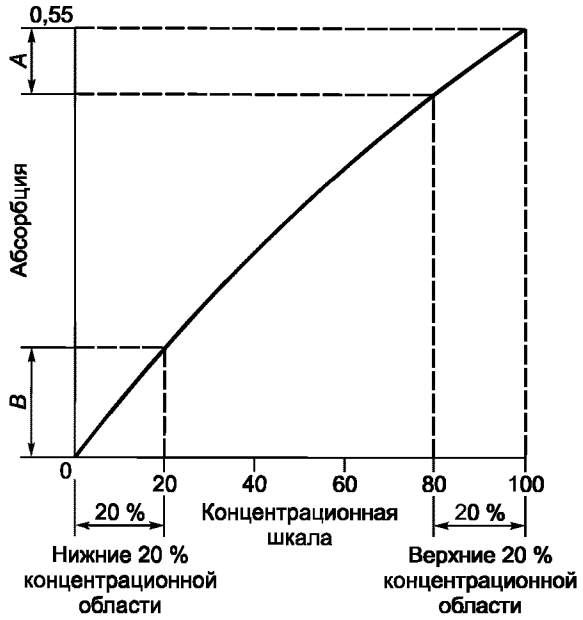

Рисунок В.1

В.4 Определение характеристической концентрации ρ_k

Готовят раствор с тем же химическим составом, что и раствор образца, но с известным содержанием определяемого элемента, чтобы получить абсорбцию *A*, приблизительно равную 0,1.

Распыляют раствор с концентрацией ρ и раствор холостого опыта и измеряют абсорбцию *A* и A_0 без расширения шкалы.

Характеристическую концентрацию ρ_k, мкг/см^3, рассчитывают по формуле

$$\rho_k = \frac{\rho\ 0{,}004 \cdot 4}{A - A_0}. \qquad (B.5)$$

УДК 669.14—413:669.586.5:006:354 МКС 77.040.40 В39 ОКСТУ 0709

Ключевые слова: стали легированные и высоколегированные, методы контроля, ванадий

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 27.04.2004. Подписано в печать 20.05.2004. Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд.л. 2,00. Тираж 490 экз. С 2394. Зак. 529.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru