ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ФЕРРОВАНАДИЙ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВАНАДИЯ

ГОСТ 13217.1—90
(ИСО 6467—80)

Издание официальное

БЗ 10—95

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

gost.e-ecolog.ru

УДК 669.15'292—198:546.881.06:006:354 Группа В19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

ФЕРРОВАНАДИЙ

Метод определения ванадия

ГОСТ 13217.1—90 (ИСО 6467—80)

Ferrovanadium.
Method for determination of vanadium

ОКСТУ 0809

Дата введения 01.07.91

Настоящий стандарт устанавливает потенциометрический метод определения ванадия в феррованадии при массовой доле его от 30 до 85 %.

Метод основан на окислении четырехвалентного ванадия до пятивалентного перманганатом калия с последующим титрованием пятивалентного ванадия раствором соли Мора.

Допускается проводить определение ванадия по методике международного стандарта ИСО 6467—80, приведенного в приложении.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методу анализа — по ГОСТ 28473.

1.2. Лабораторная проба должна быть приготовлена в виде порошка с размером частиц 0,16 мм по ГОСТ 26201.

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И РАСТВОРЫ

Установка для потенциометрического титрования с индикаторным платиновым и сравнительным вольфрамовым, хлорсеребряным или каломельным электродами.

Мешалка магнитная или механическая.

Издание официальное ★ Перепечатка воспрещена

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, растворы 1:1, 1:2, 1:4 и 1:20.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Натрий азотистокислый по ГОСТ 4197, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Карбамид по ГОСТ 6691 или раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3, свежеприготовленный.

Вода бидистиллированная.

Калий двухромовокислый по ГОСТ 4220, раствор c ($\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$)=0,1 моль/дм^3: 4,9032 г при необходимости перекристаллизованного и просушенного до постоянной массы при температуре 180 °С двухромовокислого калия растворяют в 150 см^3 бидистиллированной воды, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки той же водой и перемешивают.

1 см^3 раствора соответствует 0,0050942 г ванадия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор c ($FeSO_4 \cdot (NH)_2SO_4 \cdot 6H_2O$)=0,1 моль/дм^3: 39,3 г соли Мора растворяют в 500 см^3 раствора серной кислоты 1:20. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки водой и перемешивают.

Массовую концентрацию раствора соли Мора устанавливают по раствору двухромовокислого калия. Для этого в стакан вместимостью 400 см^3 вводят 25,0 см^3 раствора двухромовокислого калия, затем прибавляют 200 см^3 воды, 30 см^3 раствора серной кислоты 1:1, 8 см^3 ортофосфорной кислоты и титруют раствором соли Мора до максимального изменения потенциала электрода.

Массовую концентрацию раствора соли Мора (c), выраженную в граммах на кубический сантиметр ванадия, вычисляют по формуле

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

где c_1 — массовая концентрация раствора двухромовокислого калия, выраженная в г/см^3 ванадия;

V — объем раствора двухромовокислого калия, взятый для титрования, см^3;

V_1 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора двухромовокислого калия, см^3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

Навеску массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 250—300 см^3, приливают 25 см^3 раствора серной кислоты 1:4 и нагревают до растворения, затем приливают 2—3 см^3 азотной кислоты и выпаривают содержимое стакана до выделения паров серной кислоты. После охлаждения соли растворяют при нагревании в 50 см^3 воды.

Растворение навески с массовой долей кремния св. 2 % проводят в платиновой или стеклоуглеродистой чашке с добавлением 3—5 см^3 фтористоводородной кислоты. После выпаривания до паров серной кислоты содержимое чашки охлаждают, перерастворяют соли в 30—40 см^3 воды при нагревании и переносят раствор в стакан вместимостью 250—300 см^3.

После охлаждения в стакан с раствором погружают электроды и включают мешалку. Затем вводят в раствор по каплям раствор перманганата калия до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 1 мин. Избыток перманганата калия восстанавливают раствором нитрита натрия, добавляя его по каплям до исчезновения розовой окраски перманганата калия.

После этого вносят 2 г мочевины или 20 см^3 раствора мочевины, через 1 мин приливают 10 см^3 ортофосфорной кислоты, 50 см^3 раствора серной кислоты 1:2 и по достижении постоянного потенциала (проверяют по амперметру) титруют ванадий потенциометрически раствором соли Мора до максимального изменения потенциала электрода.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Массовую долю ванадия (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{c\,(V_2 - V_3)}{m} \cdot 100\,, \qquad (2)$$

где c — массовая концентрация раствора соли Мора, выраженная в г/см^3 ванадия;

V_2 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора пробы, см^3;

V_3 — объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование раствора контрольного опыта, см^3;

m — масса навески пробы, г.

4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли ванадия приведены в таблице.

Массовая доля ванадия, %	Погрешность результатов анализа, %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, выполненных в различных условиях	двух параллельных определений	трех параллельных определений	результатов анализа стандартного образца от аттестованного значения
От 30 до 50 включ.	0,3	0,4	0,3	0,4	0,2
Св. 50 » 85 »	0,4	0,5	0,4	0,5	0,3

ПРИЛОЖЕНИЕ
Рекомендуемое

ИСО 6467—80
ФЕРРОВАНАДИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВАНАДИЯ. ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

1. Назначение и область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает потенциометрический метод определения содержания ванадия в феррованадии.

Метод применим к сплавам с содержанием ванадия меньше или равным 84 %.

2. Ссылка

ГОСТ 17260—87 «Ферросплавы, хром и марганец металлические. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа.

3. Сущность

Растворение навески в азотной и серной кислотах. Холодное окисление ванадия (IV) до ванадия (V) перманганатом калия с небольшим избытком. Разложение избытка перманганата калия нитритом калия; избыток нитрита калия разложить мочевиной. Восстановление ванадия (V) до ванадия (IV) железом (II) методом потенциометрического титрования.

4. Реактивы

В ходе анализа используют реактивы признанного аналитического качества и воду дистиллированную или эквивалентной чистоты.

4.1. Мочевина.

4.2. Кислота азотная, ρ 1,3—1,42 г/см^3.

4.3. Кислота фосфорная.

4.4. Кислота серная, 50 %-ный раствор, нейтрализованная по отношению к марганцовокислому калию добавлением этого реактива с небольшим избытком: к 400 см^3 воды осторожно приливают 500 см^3 серной кислоты ($\rho \approx$ 1,84 г/см^3), перемешивают, охлаждают, доливают водой до объема 1 дм^3 и вновь перемешивают.

4.5. Калий азотистокислый, водный раствор 10 г/см^3: растворяют 10 г азотистокислого калия в воде, доливают водой до объема 1 дм^3 и перемешивают.

4.6. Калий марганцовокислый, водный раствор 6,3 г/см^3: растворяют в воде 6,3 г марганцовокислого калия, доливают водой до объема 1 дм^3 и перемешивают.

4.7. Калия бихромат, эталонный раствор, c ($K_2Cr_2O_7$)=0,2 моль/дм^3: взвешивают с погрешностью до 0,0005 г 9,8064 г бихромата калия, предварительно высушенного в сушильном шкафу при 105 °С. Растворяют водой в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доливают до метки и перемешивают.

4.8. Сульфат железа (II) и аммония, титрованный раствор c ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4$)=0,2 моль/дм^3.

4.8.1. Приготовление

В мерной колбе вместимостью 1 дм^3 растворяют 78,4 г сульфата железа (II) и аммония ($FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$) в 500 см^3 теплой воды.

Когда растворение закончится, приливают 100 см^3 серной кислоты, охлаждают и доливают до метки, затем перемешивают.

4.8.2. Эталонирование

В химический стакан вместимостью 600 см^3, содержащий 280 см^3 воды, 10 см^3 серной кислоты и 10 см^3 фосфорной кислоты, вводят бюреткой 40 см^3 бихромата калия. Титруют раствором сульфата железа (II) и аммония под потенциометрическим контролем. Конец реакции наступает, когда наблюдается максимальное падение потенциала около 100 мВ.

Поправочный коэффициент C получают из выражения $C = \frac{40}{V_1}$, где V_1 — объем раствора сульфата железа (II) и аммония, использованный для опыта, см^3.

Концентрация этого раствора сульфата железа (II) и аммония меняется, ее проверяют перед каждой серией определений.

5. Оборудование

5.1. Химический стакан вместимостью 400 см^3.

5.2. Потенциометр для точных измерений.

5.2.1. Электроды

Индикаторный электрод: платиновый электрод.

Электрод с известным потенциалом: электрод $Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$ (насыщенный).

5.2.2. Контроль системы измерения

В период бездействия электрод с известным потенциалом погружают в насыщенный раствор сульфата калия.

Платиновый электрод периодически проверяют в стабильном окислительно-восстановительном буферном растворе. Например, можно использовать эквиионный раствор солей церия (III) и церия (IV):

$$\frac{Ce(SO_4)_2}{Ce_2(SO_4)_3} \text{ или } \frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})} = 1 .$$

Буферный раствор готовят, растворяя в дистиллированной воде 0,330 г $Ce(SO_4)_2$ и 0,280 г $Ce_2(SO_4)_3$. Приливают серной кислоты так, чтобы после помещения ее в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ получить кислотность, соответствующую кислотности молярного раствора серной кислоты. Реакция платинового электрода действительна, если при соединении его с электродом с известным потенциалом на милливольтметре получают значение 710—740 мВ.

5.3. Магнитная мешалка.

6. Проба

Используют порошок, проходящий через сито с размером отверстий 2,50 мм, приготовленный в соответствии с ГОСТ 17260.

7. Ход анализа

7.1. Навеска

Берут навеску массой (0,5±0,0002) г.

7.2. Холостой опыт

Проводят холостой опыт параллельно определению, следуя тому же ходу анализа и используя те же реактивы.

7.3. Контрольный опыт

Надежность выполнения методики проверяют, анализируя параллельно опыту одну или несколько проб с известным содержанием ванадия.

7.4. Определение

7.4.1. В химическом стакане вместимостью 400 $см^3$ растворяют навеску, приливают 10 $см^3$ воды, 10 $см^3$ азотной кислоты и 50 $см^3$ серной кислоты; выпаривают до выделения обильных белых серных паров, затем дают остыть.

7.4.2. Вновь приливают 100 $см^3$ воды, осторожно наливая воду на край стакана, доводят до кипения, чтобы растворить соли, дают остыть и разводят водой до объема примерно 200 $см^3$.

7.4.3. Помещают химический стакан на магнитную мешалку, погружают электроды и помешивают, добавляют раствор перманганата калия из бюретки вместимостью 50 $см^3$ до получения максимального потенциала, выдерживают 15 мин (стабилизация потенциала наступает при (700±50) мВ.)

7.4.4. Разлагают избыток перманганата калия раствором азотистокислого калия, добавляя по капле каждые 30 с под потенциометрическим контролем. Прекращают добавку, когда падение потенциала достигнет порядка 200 мВ. Быстро добавляют приблизительно 0,2 г мочевины, затем 10 $см^3$ фосфорной кислоты, выдерживают 5 мин для стабилизации потенциала.

7.4.5. Титруют раствором сульфата железа (II) и аммония из бюретки вместимостью 50 $см^3$, пока не произойдет максимальное падение потенциала — около 100 мВ.

8. Обработка результатов

Содержание ванадия, выраженное в процентах массы пробы, вычисляют по формуле

$$T(V_0 - V_2) \cdot C \cdot \frac{100}{m},$$

где T — постоянная 0,01019, т.е. масса ванадия, эквивалентная 1 см^3 раствора сульфата железа (II) и аммония при концентрации раствора точно 0,2 моль/дм^3, г;

V_0 — объем раствора сульфата железа (II) и аммония, использованный для опыта, см^3;

V_2 — объем, использованный для холостого опыта, см^3;

C — поправочный коэффициент раствора сульфата железа (II) и аммония;

m — масса навески, г.

9. Воспроизводимость

Пределы доверительного интервала при уровне вероятности 95 % составляют ±0,20 %.

10. Протокол опыта

Протокол должен содержать:

а) ссылку на использованную методику;

б) результаты и форму их выражения;

в) особенности, выявленные в ходе опыта;

г) операции, не предусмотренные настоящим международным стандартом или рассматриваемые как необязательные.

Приложение. **(Введено дополнительно, Изм. № 1).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

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

РАЗРАБОТЧИКИ

В.Г. Мизин, Т.А. Перфильева, С.И. Ахманаев, Л.М. Клейнер, Г.И. Гусева

2. **УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 04.05.90 № 1093**

3. **ВЗАМЕН ГОСТ 13217.1—79**

4. **Стандарт полностью соответствует ИСО 6467—80**

5. **ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, приложение
ГОСТ 4197—74	2
ГОСТ 4204—77	2
ГОСТ 4208—72	2
ГОСТ 4220—75	2
ГОСТ 4461—77	2
ГОСТ 6552—80	2
ГОСТ 6691—77	2
ГОСТ 10484—78	2
ГОСТ 17260—87	Приложение (2, 6)
ГОСТ 20490—75	2
ГОСТ 26201—84	1.2
ГОСТ 28473—90	1.1

6. **Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)**

7. **ПЕРЕИЗДАНИЕ (декабрь 1996 г.) с Изменением № 1, утвержденным в апреле 1992 г. (ИУС 8—92)**

Редактор *Л.В. Афанасенко*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *А.В. Прокофьева*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 21.01.97. Подписано в печать 10.02.97.
Усл.печ.л. 0,70. Уч.-изд.л. 0,60. Тираж 165 экз. С122. Зак. 107.

gost.e-ecolog.ru

ИПК Издательство стандартов
107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник"
Москва, Лялин пер., 6.