

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

СТАЛЬ ТА ЧАВУН

Методи визначення ванадію
(перша редакція)

Видання офіційне

Київ
ДЕРЖСПОЖИВСТАНДАРТ УКРАЇНИ
20__

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Державне підприємство «Український науково-технічний центр металургійної промисловості «Енергосталь» (ДП «УкрНТЦ «ЕНЕРГОСТАЛЬ»)

РОЗРОБНИКИ: Сталінський Д.В., д-р техн. наук, професор,
Гриценко Н.М., канд. хім. наук (керівник розробки)

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ Державного підприємства «Український науково-дослідний і навчальний центр проблем стандартизації, сертифікації та якості»

від “ _____ ” _____ 20__ р. № _____ з _____

3 Цей стандарт розроблено згідно з правилами, установленими в національній стандартизації України

4 НА ЗАМІНУ ДСТУ ГОСТ 12351:2005, ГОСТ 2604.7-84

**Право власності на цей документ належить державі.
Відтворювати, тиражувати і розповсюджувати його повністю чи частково
на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено.
Стосовно врегулювання прав власності треба звертатися до Держспоживстандарту України**

Держспоживстандарт України, 20 __

	С.
1 Сфера застосування	1
2 Нормативні посилання	1
3 Загальні вимоги	1
4 Амперометричний метод визначення масової частки ванадію від 0,01 % до 0,2 %	2
5 Кулонометричний метод визначення масової частки ванадію від 0,005 % до 0,25 %	9
6 Титриметричний метод визначення масової частки ванадію від 0,02 % до 10,0 %	12
7 Екстракційно-фотометричний метод визначення масової частки ванадію з БФГА від 0,005 % до 0,50 %	16
8 Атомно-абсорбційний метод визначення масової частки ванадію від 0,005 % до 1,0 %	19
9 Норми точності	22
10 Вимоги до кваліфікації оператора	23
11 Вимоги безпеки	23

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

**Сталь та чавун
Методи визначення ванадію****Steel and iron
Methods for determination of vanadium**

Чинний від _____

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки ванадію в сталі та чавуні: амперометричний (від 0,01 % до 0,2%), кулонометричний (від 0,005 % до 0,25%), титриметричний (від 0,02 % до 10,0%), екстракційно-фотометричний (від 0,005 % до 0,5 %) та атомно-абсорбційний (від 0,005 % до 1,0 %).

2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цьому стандарті є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ 7237:2011 Система стандартів безпеки праці. Електробезпека. Загальні вимоги та номенклатура видів захисту

ДСТУ 7749:2015 Сталь вуглецева і чавун нелегований. Загальні вимоги до методів аналізу

ДСТУ¹⁾ Чавун, сталь, феросплави, хром, марганець металеві,. Загальні вимоги до методів аналізу.

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізу наведено в ДСТУ 7749 та ДСТУ¹⁾.

3.2 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки ванадію наведено в розділі 9.

4 АМПЕРОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,01% ДО 0,2%

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні ванадію (IV) до ванадію (V) марганцевокислим калієм у сірчанокиислому середовищі та подальшому амперометричному титруванні ванадію (V) розчином подвійної сірчанокиислої солі амонію-заліза (II) (солі Мора).

Вплив хрому, що заважає визначенню ванадію, усувають зв'язуванням хрому (III) в комплекс з оцтовокислим натрієм з осадженням ванадію на гідроксиді заліза (III) після окислення хрому (III) до хромату в аміачному середовищі або відгонкою хрому у вигляді хлористого хромілу.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Установка для амперометричного титрування ванадію, що забезпечує встановлені метрологічні характеристики точності визначення.

Кислота соляна – згідно з чинним НД.

Кислота азотна – згідно з чинним НД.

Кислота сірчана – згідно з чинним НД і розбавлена 1:4; 1:9; 1:20; 1:50.

Кислота хлорна – згідно з чинним НД.

Кислота ортофосфорна – згідно з чинним НД.

Кислота фтористоводнева – згідно з чинним НД.

Аміак водний – згідно з чинним НД і розведений 1:200.

Залізо (II) сірчанокисле 7-водне – згідно з чинним НД, свіжоприготований розчин масовою концентрацією 20 г/дм³, готують так: 2 г сірчанокислового заліза (II) розчиняють у воді, додають 5 см³ сірчаної кислоти і розводять розчин водою до об'єму 100 см³ та перемішують.

Калій марганцевокислий – згідно з чинним НД, розчини масової концентрації 25 г/дм³ і молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³.

Калій піросірчанокислий – згідно з чинним НД.

Натрій азотистоокислий – згідно з чинним НД, свіжоприготовані розчини масових концентрацій 20 г/дм³ і 2 г/дм³.

Сечовина – згідно з чинним НД, свіжоприготований розчин масової концентрації 100 г/дм³.

Амоній надсірчаноокислий – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Натрій оцтовокислий 3-водний – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 500 г/дм³.

Ванадію оксид (V), особливої чистоти – згідно з чинним НД.

Стандартні розчини ванадію.

Розчин А: 1,7852 г ванадію оксиду (V) розчиняють у 60 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 9, додають 5 см³ азотної кислоти; розчин кип'ятять до видалення оксидів азоту та випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана охолоджують, обмивають стінки стакана водою і знову випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Потім охолоджують, додають 100 см³ води і розчиняють солі нагріваючи. Розчин охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають сірчаною кислотою, розведеною 1:9, до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину А містить 0,001 г ванадію.

Розчин Б: 100 см³ стандартного розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають сірчаною кислотою, розведеною 1:9, до позначки і перемішують.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,0001 г ванадію.

Хром – згідно з чинним НД, стандартний розчин готують так: 1 г металевого хрому вміщують у стакан або колбу місткістю 250-300 см³ і розчиняють нагріваючи в 30 см³ соляної кислоти та охолоджують. Розчин переносять у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину містить 0,01 г хрому.

ДСТУ

Амоній-залізо (II) сірчаноокислий (сіль Мора) – згідно з чинним НД, стандарті розчини молярною концентрацією еквівалента $0,01$ моль/дм³ (розчин А) та $0,002$ см³ (розчин Б).

Розчин А. 4 г солі Мору розчиняють в 1 дм³ сірчаної кислоти, розведеної 1:50.

Розчин Б. 200 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

Масову концентрацію розчину А солі Мора встановлюють за стандартним розчином ванадію. Для цього (5-10) см³ стандартного розчину ванадію А вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, 10 см³ розчину сірчаноокислого заліза, розводять водою до об'єму 150 см³ і охолоджують до температури не вище 15°C. До розчину, безперервно перемішуючи, додають краплями розчин марганцевоокислого калію масовою концентрацією 25 г/дм³ до стійкого рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1-2 хв, потім додають краплями розчин азотистоокислого натрію масовою концентрацією 20 г/дм³ до повного зникнення рожевого забарвлення й одразу додають 10 см³ розчину сечовини.

Одержаний розчин через 3 хв титрують розчином А солі Мора, визначаючи кінцеву точку титрування амперометричним або потенціометричним методом в присутності 10 см³ ортофосфорної кислоти або візуально з додаванням 5-6 крапель фенілантранілової кислоти, як зазначено в розділі 6.

Допустимо визначати масову концентрацію розчину солі Мора за двохромоокислим калієм.

Масову концентрацію розчину Б солі Мора молярної концентрації еквівалента $0,002$ моль/дм³ встановлюють за стандартним розчином ванадію. Для цього 5-10 см³ стандартного розчину ванадію Б вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, 10 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II), розводять водою до об'єму 150 см³ і охолоджують до температури не вище 15°C. До розчину, безперервно перемішуючи, додають краплями розчин марганцевоокислого калію молярною концентрацією еквівалента $0,05$ моль/дм³ до

стійкого рожевого забарвлення, яке не зникає протягом 1-2 хв, додають краплями розчин азотистокиислового натрію масовою концентрацією 2 г/дм³ до повного зникнення рожевого забарвлення й одразу додають 10 см³ розчину сечовини.

Одержаний розчин через 3 хв титрують розчином Б солі Мора, визначаючи кінцеву точку титрування амперометричним методом.

У разі присутності в пробі хрому понад 3%, його треба видалити у вигляді хлористого хромілу. В такому разі, масові концентрації розчинів А і Б солі Мора встановлюють так: у стакан місткістю 250 см³ вміщують необхідну кількість стандартного розчину ванадію і додають розчин тривалентного хрому в кількостях, що відповідають вмісту хрому в аналізованих пробах, додають 20-30 см³ соляної кислоти та 40-50 см³ хлорної кислоти та проводять через увесь хід аналізу, як зазначено в 4.3.1.

Масову концентрацію розчину солі Мора T , виражену у грамах ванадію на 1 см³ розчину, обчислюють за формулою:

$$T = \frac{T_1 \cdot V_1}{V}, \quad (1)$$

де T_1 — масова концентрація стандартного розчину ванадію А або Б, г/см³;

V_1 — об'єм стандартного розчину ванадію А або Б, взятого для встановлення масової концентрації розчину солі Мора, см³;

V — об'єм розчину солі Мора, витрачений на титрування, см³.

4.3 Аналізування

4.3.1 Наважку аналізованої проби масою 1 г (за масової частки ванадію від 0,01% до 0,1%) або 0,5 г (за масової частки ванадію від 0,1 до 0,2%) вміщують у стакан місткістю 250 см³ і розчиняють одним із зазначених нижче способів в залежності від хімічного складу проби.

4.3.1.1 Якщо масова частка хрому в пробі становить менше ніж 3% і відсутній вольфрам, наважку розчиняють нагріваючи в 20-30 см³ соляної та 10-15 см³ азотної кислоти. Потім обережно додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і випарюють до появи парів сірчаної кислоти та охолоджують. Стінки стакана обмивають водою і знову випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти,

ДСТУ

знову охолоджують, додають 40-50 см³ води та нагрівають до розчинення солей. Отриманий розчин розбавляють водою до об'єму 100 см³, додають 2-5 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II) та охолоджують.

4.3.1.2 Якщо масова частка хрому в пробі становить більше ніж 3% і відсутній вольфрам, наважку розчиняють у 20-30 см³ соляної кислоти повільно нагріваючи, потім додають 10-15 см³ азотної кислоти і нагрівають до повного розчинення наважки.

Якщо масова частка хрому в пробі менше ніж 7%, аналізування продовжують виконувати, як зазначено в 4.3.4.

Якщо масова частка хрому в пробі становить більше 7%, хром відокремлюють, як зазначено в 4.3.2 або 4.3.3 та продовжують аналізування згідно з 4.3.3.

4.3.1.3 Якщо аналізована проба містить у пробі менше ніж 3 % вольфраму, наважку розчиняють у присутності 5 см³ ортофосфорної кислоти, як зазначено вище, в залежності від масової частки хрому.

4.3.1.4 Якщо масова частка вольфраму в пробі становить понад 3%, вольфрам відокремлюють таким чином: до розчину після повного розчинення наважки додають 5-10 см³ азотної кислоти і продовжують нагрівати до отримання осаду вольфрамислової кислоти. Якщо осад має зелений колір, додають ще 5-10 см³ азотної кислоти і випарюють до об'єму (10-15) см³, додають 10 см³ соляної кислоти, нагрівають до розчинення солей, потім додають 100-130 см³ гарячої води та залишають в теплому місці на 1-1,5 години.

Осад вольфрамислової кислоти відфільтровують на подвійний щільний фільтр з додаванням невеликої кількості беззольної паперової маси та промивають 8-10 разів гарячою соляною кислотою, розведеною 1:20. Фільтрат збирають у стакан місткістю 250 см³. Осад вольфрамислової кислоти зберігають.

До отриманого розчину (основний фільтрат) додають 25 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:1, і випарюють до парів сірчаної кислоти й охолоджують. Стінки стакана обмивають водою і знову випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти, охолоджують, додають 50-60 см³ води та нагрівають до розчинення солей.

Фільтр з осадом вольфрамової кислоти вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують, прожарюють за температури від 600°C до 700°C до повного вигорання темних частинок і охолоджують. Залишок у тиглі сплавляють з 1-2 г піросірчаноокислого калію за температури від 700°C до 750°C до отримання прозорого плаву. Тигель охолоджують і розчиняють плав нагріваючи в 50-60 см³ води, потім додають 2 см³ азотної кислоти, нагрівають до кипіння та залишають в теплому місці на 1 годину.

Осад вольфрамової кислоти відфільтровують на подвійний щільний фільтр з додаванням невеликої кількості беззольної паперової маси. Осад з фільтром відкидають, а фільтрат приєднують до основного розчину. Розчин випарюють до об'єму 100-120 см³, охолоджують і додають 5-10 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II).

4.3.1.5 Під час аналізування чавунів або в разі випадіння в осад кремнієвої кислоти розчин після розчинення солей фільтрують на фільтр «біла стрічка» з додаванням невеликої кількості беззольної паперової маси. Осад на фільтрі промивають (5–6) разів гарячою водою. Фільтрат збирають у стакан місткістю 250 см³.

Фільтр з осадом вміщують у платиновий тигель, висушують, озолують, прожарюють за температури від 750°C до 800°C і охолоджують. Осад у тиглі змочують 2-3 краплями води, додають 2-3 краплі сірчаної кислоти та 3-5 см³ фтористоводної кислоти і обережно випарюють уміст тигля насухо та прожарюють за температури від 700°C до 750°C. Залишок у тиглі сплавляють з 2-3 г піросірчаноокислого калію. Тигель охолоджують і плав розчиняють нагріваючи в 30-40 см³ води. Отриманий розчин приєднують до основного фільтрату, розчин охолоджують і додають 5-10 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II).

4.3.2 Відділення хрому відгонкою у вигляді хлористого хромілу

До отриманого розчину додають 40-50 см³ хлорної кислоти, накривають стакан годинниковим склом і нагрівають розчин до початку виділення її парів та ще 5 хв. Після повного окислення хрому хлорною кислотою (до зміни кольору солей з зеленого на помаранчево-червоний) знімають годинникове скло і додають краплями соляну кислоту до припинення видалення бурих парів хлористого хро-

ДСТУ

мілу. Стакан знову накривають склом і нагрівають розчин до повного окислення хрому. Операцію відгону хлористого хроміту повторюють до повного його видалення,

Після відгону хлористого хромілу розчин нагрівають до виділення густих парів хлорної кислоти і охолоджують. Стінки стакану обмивають водою і знову випарюють розчин до появи густих парів хлорної кислоти, яким дають виділятися протягом 2-3 хв. Розчин охолоджують, додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, і нагрівають до розчинення солей та охолоджують. Потім додають 10-15 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II), розводять водою до об'єму 100 см³ і охолоджують.

4.3.3 Співосадження ванадію на гідроксиді заліза після окислення хрому (III) до хрому (VI) в аміачному середовищі

До розчину, отриманого одним із способів, зазначених в 4.3.1.1 або 4.3.1.2, додають 40-50 см³ розчину надсірчаноокислого амонію, додають аміак до випадання осаду гідроксидів заліза та 15-20 см³ в надлишок. Розчин з осадом нагрівають до кипіння і залишають в теплом місці до коагуляції осаду.

Гарячий розчин фільтрують через фільтр середньої щільності, осад і фільтр промивають 5-6 разів гарячим розчином аміаку, розведеним 1:200, доки фільтрат не стане безбарвним.

Осад з фільтра змивають гарячою водою в стакан, в якому проводили осадження, фільтр промивають 2-3 рази гарячої соляною кислотою, розведеною 1:1, і 2-3 рази гарячою водою. До отриманого розчину додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, випарюють розчин до виділення парів сірчаної кислоти та охолоджують. До вмісту в стакані додають 20 см³ води, нагрівають до розчинення солей, знову випарюють до парів сірчаної кислоти і охолоджують. Отримані солі розчиняють в 50-70 см³ води та додають 1-2 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II).

4.3.4 Якщо масова частка хрому більше ніж 3% до розчину, отриманому будь-яким з вищезазначених способів, додають 10 см³ розчину оцтовоокислого на-

трію. Розчин охолоджують до температури від 10°C до 15°C і витримують протягом 1 години.

До охолодженого розчину додають краплями розчин марганцевокислого калію молярною концентрацією еквівалента 0,05 моль/дм³ до появи рожевого забарвлення і через 1 хв розчин азотистоокислого натрію масовою концентрацією 2г/дм³ до зникнення рожевого забарвлення та одразу 10 см³ розчину сечовини.

Через 3 хв у розчин занурюють вибрану пару електродів, встановлюють необхідну напругу, вмикають мікроамперметр, магнітну мішалку та титрують амперометрично розчином солі Мора А або Б (залежно від масової частки ванадію), додаючи його невеликими порціями з мікробюретки та відмічаючи показання приладу після кожного додавання титранту. Наприкінці титрування розчин солі Мора додають краплями.

За отриманими значеннями будують криву титрування в координатах: сила струму - об'єм титранту та знаходять кінцеву точку титрування за місцем перетину прямолінійних ділянок обох гілок кривої.

Масову частку ванадію розраховують, як зазначено в 6.4.

5 КУЛОНОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,005 % ДО 0,25 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на взаємодії ванадію (V) з електрохімічно генерованими йонами заліза (II). Кінцеву точку титрування встановлюють біамперометрично з двома поляризованими платиновими електродами.

Вплив вольфраму і хрому усувають зв'язуванням їх у комплекси з ортофосфорною кислотою та оцтовокислим натрієм відповідно або відділенням ванадію.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

Потенціостат, що працює в режимі встановленого струму.

Установка для амперометричного титрування з двома поляризованими індикаторними електродами.

ДСТУ

Робочий генераторний вольфрамовий електрод із площею поверхні 1,0–2,0 см².

Допоміжний платиновий електрод, площею поверхні 0,5–1,0 см².

Допустимо використовувати в якості робочого генераторного електрода скловуглецевий електрод площею поверхні 1,0–2,0 см².

Індикаторна система: **два однакових платинових електроди** площею 1 см².

Джерело напруги, що забезпечує подавання напруги на електроди не менше ніж 100 мВ.

Секундомір – згідно з чинним НД.

Вольфрам металевий (чистотою не менше ніж 99 %). – згідно з чинним НД, для генераторного електрода.

Галун залізо амонійний – згідно з чинним НД, розчин молярною концентрацією еквівалента 0,5 моль/дм³: 240 г залізоамонійного галуну розчиняють у 500 см³ води, обережно, безперервно перемішуючи, додають 100 см³ сірчаної кислоти й нагрівають до повного розчинення солей. Розчин охолоджують, доливають водою до 1 дм³, ретельно перемішують і фільтрують на фільтр середньої щільності.

Амоній-залізо (II) сірчаноокислий (сіль Мора) – згідно з чинним НД, розчин з масовою концентрацією 12 г/дм³ готують так: 12 г солі Мора розчиняють у (400–500) см³ води, обережно, безперервно перемішуючи, додають 50 см³ сірчаної кислоти, охолоджують, доливають водою до 1 дм³, перемішують і фільтрують на сухий фільтр середньої щільності.

Кислота сірчана – згідно з чинним НД, розчин з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³ готують так: у мірну колбу місткістю 1 дм³ вміщують приблизно 600 см³ води і обережно, безперервно перемішуючи, додають 2,9 см³ сірчаної кислоти ($\rho = 1,830$ г/см³). Розчин охолоджують, доводять водою до позначки та перемішують.

Інші реактиви та розчини – відповідно до 4.2 і 6.2.

5.3 Аналізування

Наважку аналізованої проби залежно від масової частки ванадію, наведеної в таблиці 1, вміщують у стакан місткістю 400 см³ і розчиняють одним із способів зазначених в 4.3.1.1 – 4.3.1.3.

Якщо масова частка хрому в пробі становить понад 5 %, його відокремлюють, як зазначено в 4.3.2 або 4.3.3.

До розчину, отриманого одним із способів, зазначених в 4.3.1, додають 1-2 см³ розчину Мора. У разі присутності хрому менше ніж 3% до розчину, додають 10 см³ розчину оцтовокислого натрію і витримують протягом 1 години.

Таблиця 1

Масова частка ванадію, %					Маса наважки, г	Сила генераторного струму, мА
Від	0,005	до	0,02	включ.	1,0 – 0,5	0,5 – 2,5
Понад	0,02	«	0,05	«	0,5 – 0,3	1,5 – 3,0
«	0,05	«	0,25	«	0,2 – 0,1	2,5 – 5,0

Стакан з аналізованим розчином установлюють на мішалку, вмикають перемішування, додають 10 см³ розчину залізоамонійного галууну, краплями додають розчин марганцевокислого калію масовою концентрацією 25 г/дм³ до стійкого протягом 1 хв рожевого забарвлення розчину. Через (1–2) хв додають краплями розчин азотистокислого натрію масовою концентрацією 25 г/дм³ до повного зникнення рожевого забарвлення й одразу додають (1–2) г сечовини.

У стакан із розчином опускають генераторний та індикаторні електроди, накладають на індикаторні електроди напругу поляризації (50–100) мВ. В інший стакан, заповнений розчином сірчаної кислоти з молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³, опускають допоміжний платиновий електрод і замикають ланцюг сольовим містком, заповненим розчином сірчаної кислоти тієї самої концентрації.

Зазначають початкове положення індикатора вимірювального приладу (мікроамперметра), підімкненого до системи індикації кінцевої точки титрування, вмикають одночасно генераторний струм і секундомір. Електроліз виконують, до-

ДСТУ

ки індикатор вимірювального приладу не почне відхилятися від початкового положення. У цей момент вимикають генераторний струм, одночасно зупиняють секундомір і записують показання індикатора (мікроамперметра) та секундоміра. Під час титрування контролюють ще двічі–тричі показання індикаторної системи, вмикаючи генераторний струм і секундомір на (3–10) с і записуючи кожний раз показання.

Будують графік залежності показів індикаторної системи від часу та визначають час, який відповідає кінцевій точці титрування. Він буде відповідати точці перетину прямолінійних ділянок обох гілок кривої.

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку ванадію X_3 , у відсотках, обчислюють за формулою Фарадея:

$$X_3 = \frac{K \cdot I \cdot t \cdot 100}{m} \quad (2)$$

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{n} = 0,0005280 \quad (3)$$

де F — число Фарадея ($F=96500$ Кл);

A — атомна маса ванадію ($A = 50,95$ г)

n — кількість електронів, потрібних для відновлення ванадію ($n=1$);

I — сила генераторного струму, А;

t — час, що відповідає кінцевій точці титрування, с;

m — маса наважки проби, г.

6 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,02 % ДО 10,0 %

6.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні ванадію (IV) до ванадію (V) марганцевокіслим калієм у сірчанокісломому середовищі й подальшому титруванні ванадію (V)

розчином подвійної сірчаноокислої солі амонію–заліза (II) (солі Мора). Кінцеву точку титрування визначають амперометрично, потенціометрично або візуально.

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Установка для потенціометричного чи амперометричного титрування ванадію, що забезпечує встановлені метрологічні характеристики точності визначення.

Залізо (II) сірчаноокисле 7-водне – згідно з чинним НД, свіжоприготований розчин з масовою концентрацією 20 г/дм³: 2 г сірчаноокислого заліза (II) розчиняють у воді, додають 5 см³ сірчаної кислоти, розводять розчин до 100 см³ та перемішують.

Натрій вуглекислий безводний – згідно з чинним НД, розчин з масовою концентрацією 2 г/дм³.

Кислота фенілантранілова– згідно з чинним НД, розчин з масовою концентрацією 2 г/дм³: 0,2 г фенілантранілової кислоти розчиняють у 100 см³ гарячого розчину вуглекислого натрію.

Сечовина – згідно з чинним НД, свіжоприготований розчин з масовою концентрацією 200 г/дм³.

Стандартні розчини ванадію готують відповідно до 4.2.

Амоній-залізо (II) сірчаноокислий (сіль Мора) готують відповідно до 4.2.

Інші реактиви та розчини – відповідно до 4.2 .

6.3 Аналізування

6.3.1 Наважку проби залежно від масової частки ванадію, наведеної в таблиці 2, вміщують у стакан місткістю 400 см³ і розчиняють одним із нижчезазначених способів.

Таблиця 2

	Масова частка ванадію, %				Маса наважки, Г
Від	0,02	до	0,5	включ.	1,0
Понад	0,05	«	1,0	«	0,5
«	1,0	«	2,0	«	0,25
«	2,0		10,0	«	0,1

ДСТУ

Якщо масова частка хрому в пробі становить менше ніж 3,0% та за відсутності вольфраму до аналізованої проби додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1: 4, і нагрівають до повного розчинення наважки. До розчину з температурою 50°C додають (2,5- 3) г надсірчаноокислого амонію на 1 г наважки до отримання прозорого розчину. Розчин повільно нагрівають до кипіння та кип'ятять протягом 10 хв до руйнування залишку надсірчаноокислого амонію, додають 5-10 см³ розчину сірчаноокислого заліза (II), додають воду до об'єму 100 см³ та охолоджують. Якщо проба не розчиняється в сірчаній кислоті, її розчиняють у 20 см³ соляної та 20 см³ азотної кислот. Потім додають 15 см³ сірчаної кислоти і розчин випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Якщо при цьому залишається карбідний залишок, то до гарячого розчину обережно додають краплями азотну кислоту і випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Вміст стакана охолоджують, додають води до розчинення солей і знову випарюють до виділення парів сірчаної кислоти. Солі розчиняють у воді та додають її до об'єму 100 см³.

У разі утворення нерозчинного осаду, що містить велику кількість карбідів, кремнієву кислоту та графіт, його відокремлюють, як зазначено в 4.3.1.5.

Якщо масова частка хрому у пробі становить понад 3% і проба не містить вольфраму, до наважки додають 20-30 см³ соляної кислоти, нагрівають, додають 10-15 см³ азотної кислоти та продовжують нагрівати до повного її розчинення.

У разі наявності масової частки хрому понад 7%, його відділяють від ванадію, як зазначено в 4.3.2 або 4.3.3.

Якщо масова частка вольфраму у пробі становить понад 3% , наважку розчиняють відповідним способом в залежності від вмісту хрому з додаванням 10 см³ ортофосфорної кислоти у разі потенціометричного і візуального титрування та 5 см³ у разі амперометричного титрування.

Допустимо використовувати інші способи розчинення проб, які забезпечують повне розкладання проби та не потребують внесення змін до подальшого аналізування.

Розчин, отриманий одним із вищезазначених способів, переносять у стакан для титрування, доводять водою об'єм до 150 см³ і охолоджують до температури

не вище 15°C. Якщо масова частка хрому в пробі становить понад 3%, через 2 хв додають 10 см³ розчину оцтовокислого натрію і витримують 1 годину.

До охолодженого розчину, безперервно перемішуючи, додають краплями розчин марганцевокислого калію масовою концентрацією 25 г/дм³ до стійкого рожевого забарвлення. Через 1–2 хв додають краплями розчин азотистокислого натрію масовою концентрацією 20 г/дм³ до повного зникнення рожевого забарвлення й одразу додають 10 см³ розчину сечовини.

Через 3 хв у розчин занурюють вибрану пару електродів, (у разі амперометричного титрування встановлюють необхідну напругу), вмикають мілівольтметр-мікроамперметр, магнітну мішалку і титрують амперометрично чи потенціометрично розчином солі Мора А або Б (залежно від масової частки ванадію), додаючи його невеликими порціями з мікробюретки та відмічаючи показання приладу після кожного додання титранту (в разі амперометричного титрування) або до різкого відхилення стрілки приладу (в разі потенціометричного титрування).

У разі візуального визначення кінцевої точки титрування до розчину, підготованого для титрування, додають (5–6) крапель розчину фенілантранілової кислоти і титрують розчином солі Мора до переходу вишневого забарвлення в жовто-зелене.

У всіх випадках розчин солі Мора додають з мікробюретки невеликими порціями, а наприкінці титрування - краплями.

6.4 Опрацювання результатів

6.4.1 Масову частку ванадію (V) X_6 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_6 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (4)$$

де T - масова концентрація розчину солі Мора, виражена у г/см³ ванадію;

V - об'єм розчину солі Мора, що відповідає кінцевій точці титрування, см³;

m - маса наважки проби, г.

7 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ З БФГА ВІД 0,005 % ДО 0,50 %

7.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні забарвленої у фіолетовий колір комплексної сполуки ванадію (V) із N-бензоілфенілгідроксиламіном (БФГА) в сильно кислому середовищі розчині соляної кислоти, екстрагуванні його хлороформом і вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі 530 нм.

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Апаратура і реактиви – відповідно до 4.2 з доповненнями:

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Суміш кислот - змішують соляну кислоту з азотною кислотою у співвідношенні 3:1, готують перед застосуванням.

Пероксид водню – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 300 г/дм³.

Натрій азотистокислений – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 3 г/дм³.

Сечовина – згідно з чинним НД, свіжоприготований розчин з масовою концентрацією 250 г/дм³.

N - бензоілфенілгідроксиламін (БФГА) – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 2,5 г/дм³ у хлороформі. Використовують свіжоприготований розчин.

Хлороформ – згідно з чинним НД.

Калій марганцевокислений – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 3 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 10 г/дм³, готують так: 5,0 г заліза карбонільного вміщують у стакан місткістю 500 см³, додають 100 см³ суміші кислот, накривають годинниковим склом і нагрівають до повного розчинення заліза. Потім додають 100 см³ хлорної кислоти і нагрівають до видалення парів хлорної кислоти та продовжують випарювання ще протягом 3 хв. Вміст стакана охолоджують, додають 100 см³ гарячої

води і розчиняють солі, додають кілька крапель пероксиду водню, нагрівають до кипіння та продовжують кип'ятити протягом 2 хв. Отриманий розчин охолоджують, переливають у мірну колбу місткістю 500 см³, доливають водою до позначки і перемішують.

Амоній ванадієвокислий мета – згідно з чинним НД.

Стандартні розчини ванадію.

Розчин А. 2,296 г ванадієвокислого амонію, попередньо висушеного за температури від 100 до 105°C протягом 1 години й охолодженого до кімнатної температури в ексікаторі, розчиняють у 200 см³ гарячої води, додають (2–4) краплі розчину аміаку, охолоджують і переливають розчин у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину А містить 0,001 г ванадію.

Розчин Б. 10 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ стандартного розчину Б містить 0,00001 г ванадію.

7.3 Аналізування

7.3.1 Наважку проби, залежно від масової частки ванадію відповідно до таблиці 3, вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають 20-30 см³ суміші кислот, накривають годинниковим склом і нагрівають до повного розчинення наважки.

Таблиця 3

Масова частка ванадію, %					Маса наважки, г	Аліквотна частина розчину, см ³
Від	0,005	до	0,02	включ.	1,0	25
Понад	0,02		0,10		0,5	15
«	0,10	«	0,25	«	0,25	15
«	0,25	«	0,50	«	0,1	15

Після повного розчинення наважки додають 15-20 см³ хлорної кислоти і випарюють розчин до появи білих парів хлорної кислоти. Стінки стакана обмивають водою та знову випарюють до виділення густих білих парів хлорної кислоти та продовжують випарювати ще 3 хв. Потім охолоджують, додають 30 см³ гарячої

ДСТУ

води і розчиняють солі, додають краплями пероксид водню до відновлення хрому, нагрівають до кипіння та продовжують кип'ятити протягом 1-2 хв до розкладання надлишку пероксиду водню та охолоджують. Розчин фільтрують на фільтр середньої щільності, промивають осад (5–6) разів гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води у мірну колбу місткістю 100 см³. Отриманий розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують. Фільтр з осадом відкидають.

7.3.2 Аліквотну частину аналізованого розчину згідно з таблицею 3 вміщують у ділильну воронку місткістю 150- 200 см³, послідовно, безперервно перемішуючи, додають 2,0 см³ ортофосфорної кислоти, 5,0 см³ води, 0,8 см³ розчину марганцевокислого калію і витримують протягом 4 хв. Потім додають 5 см³ розчину сечовини, краплями 1 см³ розчину азотистоокислого натрію і витримують 1 хв, додають 25 см³ соляної кислоти та 10 см³ розчину БФГА в хлороформі. Ділильну воронку струшують протягом 1 хв і після поділу шарів хлороформовий екстракт зливають у мірну колбу місткістю 25 см³, фільтруючи через вату. До розчину у ділильній воронці додають 5 см³ розчину БФГА в хлороформі та знову струшують протягом 30 с. Екстракт зливають у ту саму колбу, доливають хлороформом до позначки й перемішують.

7.3.3 Оптичну густину розчину вимірюють через одну годину на спектрофотометрі за довжини хвилі 535 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (500–560) нм. Як розчин порівняння застосовують хлороформ.

Одночасно з аналізуванням виконують контрольний дослід на забруднення реактивів.

Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослід.

Результати аналізу обчислюють за градуовальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби й проведеним через усі стадії аналізу.

7.3.2 Побудова градуовального графіка

У сім ділительних воронках місткістю 150- 200 см³ вміщують розчин карбонільного заліза від 1,5 см³ до 25 см³, залежно від його вмісту в аліквотній частині аналізованої проби

У шість із них послідовно додають (1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 7,0; 8,0) см³ стандартного розчину ванадію Б, що відповідає 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00005; 0,00007; 0,00008 г ванадію. Сьомий стакан використовують для проведення контрольного дослідження на вміст ванадію в реактивах. До розчинів у воронках, безперервно перемішуючи, додають 2,0 см³ ортофосфornoї кислоти, 5,0 см³ води, 0,8 см³ розчину марганцевокислого калію і витримують протягом 4 хв. Далі аналізування виконують, як зазначено в 7.3.2 і 7.3.3. Як розчин порівняння використовують розчин контрольного дослідження.

За знайденими значеннями оптичної густини і відповідними до них значеннями маси ванадію будують градувальний графік у координатах: оптична густина – масова частка ванадію.

7.4 Опрацювання результатів

Масову частку ванадію X_4 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (6)$$

де m_1 — маса ванадію в аналізованій пробі, знайдена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, що відповідає аліквотній частині розчину, г.

8 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,005 % ДО 1,0 %

8.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами ванадію, які утворюються внаслідок розпилення

ДСТУ

аналізованого розчину в полум'я оксиду азоту (I) – ацетилен, за довжини хвилі 318,4нм.

Наважку проби розчиняють у соляній, азотній і хлорній кислотах та додають розчин хлористого алюмінію, який слугує спектрохімічним буфером.

8.2 Апаратура, реактиви та розчини

Атомно-абсорбційний полуменевий спектрофотометр .

Лампа з порожнистим катодом для визначення ванадію.

Ацетилен розчинений і газоподібний – згідно з чинним НД.

Оксид азоту (I) фармакопейний.

Кислота соляна – згідно з чинним НД та розведена 1:50.

Кислота азотна – згідно з чинним НД.

Кислота хлорна, х.ч. – згідно з чинним НД

Алюміній хлористий – згідно з чинним НД, розчин масовою концентрацією 20 г/дм³: 90 г 6-водного хлористого алюмінію розчиняють у 300 см³ води, додають 5 см³ соляної кислоти, розводять водою до 500 см³ та перемішують.

Аміак водний – згідно з чинним НД.

Амоній ванадієвокислий мета – згідно з чинним НД.

Залізо карбонільне радіотехнічне – згідно з чинним НД.

Стандартні розчини ванадію, як зазначено в 7.2.

8.3 Готування приладу

Готування приладу до аналізування виконують відповідно до інструкції, яку додають до нього. Спектрофотометр настраюють на резонансну лінію 318,4 нм. Після вмикання подавання газу та запалювання пальника розпилюють воду в полум'я оксид азоту (I) – ацетилен та встановлюють нульове показання приладу.

8.4 Аналізування

8.4.1 Наважку проби масою 1 г (за масової частки ванадію від 0,005% до 0,2 %) або 0,2 г (за масової частки ванадію від 0,2 % до 1,0 %) вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають 15 см³ соляної кислоти і 5 см³ азотної кислоти, накрива-

ють стакан годинниковим склом (далі – скло) і розчиняють, повільно нагріваючи. Після розчинення наважки додають 10 см^3 хлорної кислоти і продовжують нагрівання до появи густих білих парів хлорної кислоти. Потім знімають скло та продовжують випарювання до повного припинення виділення парів хлорної кислоти.

Після охолодження додають 10 см^3 соляної кислоти та 20 см^3 води й обережно нагрівають до розчинення солей. Розчин фільтрують через фільтр середньої щільності в мірну колбу місткістю 100 см^3 . Фільтр і стакан промивають гарячою соляною кислотою, розведеною 1:50, збираючи промивні води в ту саму мірну колбу. До охолодженого розчину додають 10 см^3 розчину хлористого алюмінію, доводять до позначки водою та перемішують.

Для готування розчину контрольного дослідження через усі стадії аналізування проводять наважку карбонільного заліза, яка дорівнює наважці аналізованої проби.

Розпилюють у полум'я оксид азоту (I) – ацетилен розчин контрольного дослідження, а потім аналізовані розчини в порядку збільшення масової частки ванадію до одержання стабільних показань для кожного розчину. Перед уведенням у полум'я кожного аналізованого розчину розпилюють воду для промивання системи й перевіряння нульової точки.

Від середнього значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають середнє значення оптичної густини контрольного дослідження.

Масу ванадію знаходять за градуювальним графіком.

8.5 Побудова градуювального графіка

У дев'ять стаканів місткістю 250 см^3 вміщують по 1,0 г або 0,2 г карбонільного заліза залежно від маси наважки проби, додають по 15 см^3 соляної кислоти й 5 см^3 азотної кислоти. Стакани накривають склом і розчиняють наважку, помірно нагріваючи. Після розчинення заліза стакани з розчинами охолоджують. У вісім із них послідовно додають 0,5; 1,0; 4,0; 7,0; 10,0; 12,0; 15,0; 20,0 см^3 стандартного розчину Б, що відповідає 0,00005; 0,00010; 0,00040; 0,00070; 0,00100; 0,00120; 0,001500; 0,00200 г ванадію. дев'ятий стакан використовують для проведення ко-

ДСТУ

нтрольного дослідю. Далі аналізування продовжують, як зазначено в 8.4, починаючи зі слів «додають 10 см³ хлорної кислоти».

За знайденими значеннями абсорбції та відповідними до них значеннями маси ванадію будують градувальний графік.

8.6 Опрацювання результатів

8.6.1 Масову частку ванадію X_4 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_4 = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (7)$$

де m_1 - маса ванадію в аналізованій пробі, знайдена за градувальним графіком, г;

m - маса наважки проби, г.

9 НОРМИ ТОЧНОСТІ

Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки ванадію наведено у таблиці 4.

Таблиця 4

У відсотках

Масова частка ванадію	Границя допустимої похибки результатів аналізування, Δ	Допустима розбіжність			
		двох середніх результатів аналізування, одержаних у різних умовах, D_2	двох паралельних визначень, d_2	трьох паралельних визначень, d_3	результатів аналізування стандартного зразка від атестованого значення, δ
Від 0,005 до 0,010 включ.	0,0024	0,0030	0,0025	0,0031	0,0016
Понад 0,01 « 0,02 «	0,003	0,004	0,003	0,004	0,002
« 0,02 « 0,05 «	0,006	0,007	0,006	0,007	0,004
« 0,05 « 0,10 «	0,010	0,012	0,010	0,012	0,006
« 0,10 « 0,20 «	0,017	0,021	0,017	0,021	0,011
« 0,20 « 0,50 «	0,026	0,033	0,028	0,034	0,017
« 0,5 « 1,0 «	0,04	0,05	0,04	0,05	0,02
« 1,0 « 2,0 «	0,05	0,07	0,06	0,07	0,03
« 2,0 « 5,0 «	0,08	0,10	0,09	0,11	0,05
« 5,0 « 10,0 «	0,12	0,15	0,12	0,15	0,08

10 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

До роботи з устаткуванням допускають осіб, які вивчили методичку виконання вимірювань, інструкції з експлуатації устаткування, правила експлуатації електроустановок, пройшли відповідний інструктаж і допущені до роботи в установленому на підприємстві (організації) порядку.

11 ВИМОГИ ЩОДО БЕЗПЕКИ

11.1 Під час аналізування треба дотримувати вимоги щодо безпеки, викладені в інструкціях, що діють у хімічних лабораторіях і розроблені на підставі ДСТУ 7237 та чинних нормативних документів.

11.2 До роботи на атомно-абсорбційному спектрофотометрі допускають осіб, що пройшли навчання відповідно до інструкції з обслуговування та експлуатації приладу. Потрібно звернути особливу увагу на:

- вибухонебезпечність хлорної кислоти в присутності аміаку, сполук азоту й будь-яких органічних сполук;
- вибухонебезпечність ацетилену;
- необхідність захисту очей оператора від ультрафіолетового випромінювання кольоровим склом;
- заповнення гідрозатвора водою.

Після закінчення роботи необхідно переконатися в тому, що систему подання та розпилення розчину й головку пальника ретельно відмити від хлорної кислоти й солей, оскільки забруднений солями пальник може спричинити проскакування полум'я в середину пальника.

ДСТУ

УКНД 77.080.01

Ключові слова: атомно-абсорбційний метод, ванадій, градувальний графік, контрольний дослід, кулонометричний метод, наважка, сталь, похибка, титриметричний метод, розчин, чавун.

**Генеральний директор
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»**

Д.В. Сталінський

**Заступник голови ТК 3,
керівник розробки,
провідний науковий співробітник
ДП «УкрНТЦ «Енергосталь»**

Н.М. Гриценко