



НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ

**СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА
І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ**

Методи визначення ванадію

ДСТУ 7760:2015

Київ
ДП «УкрНДНЦ»
2016

ПЕРЕДМОВА

1 РОЗРОБЛЕНО: Технічний комітет України «Стандартизація методів визначення хімічного складу матеріалів металургійного виробництва» (ТК 3), Український державний науково-технічний центр з технології та обладнання, обробки металів, захисту навколишнього середовища та використання вторинних ресурсів для металургії та машинобудування «Енергосталь»

РОЗРОБНИКИ: **Г. Душенко; Д. Сталінський**, д-р техн. наук; **В. Мантула; С. Спірна**, канд. хім. наук (науковий керівник); **Н. Грищенко**, канд. хім. наук (науковий керівник), **О. Сніжко**

2 ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: наказ ДП «УкрНДНЦ» від 22 червня 2015 № 61 з 2016–01–01

3 УВЕДЕНО ВПЕРШЕ (зі скасуванням в Україні ГОСТ 22536.12–88)

ЗМІСТ

| | С. |
|---|----|
| 1 Сфера застосування | 1 |
| 2 Нормативні посилання | 1 |
| 3 Загальні вимоги..... | 2 |
| 4 Фотометричний метод визначення масової частки ванадію від 0,05 % до 0,25 %..... | 2 |
| 5 Титриметричний метод визначення масової частки ванадію від 0,02 % до 0,25 %..... | 4 |
| 6 Кулонометричний метод визначення масової частки ванадію від 0,005 % до 0,25 %..... | 5 |
| 7 Екстракційно-фотометричний метод визначення масової частки ванадію з БФГА від 0,02 % до 0,25 % | 7 |
| 8 Атомно-абсорбційний метод визначення масової частки ванадію від 0,005 % до 0,25 %..... | 8 |
| 9 Норми точності..... | 9 |
| 10 Вимоги до кваліфікації оператора | 10 |
| 11 Вимоги щодо безпеки..... | 10 |

НАЦІОНАЛЬНИЙ СТАНДАРТ УКРАЇНИ**СТАЛЬ ВУГЛЕЦЕВА І ЧАВУН НЕЛЕГОВАНИЙ**

Методи визначення ванадію

СТАЛЬ УГЛЕРОДИСТАЯ И ЧУГУН НЕЛЕГИРОВАННЫЙ

Методы определения ванадия

CARBON STEEL AND UNALLOYED CAST IRON

Methods for determination of vanadium

Чинний від 2016-01-01

1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Цей стандарт установлює методи визначення масової частки ванадію: фотометричний (від 0,05 % до 0,25 %), титриметричний та екстракційно-фотометричний (від 0,02 % до 0,25 %), кулонометричний і атомно-абсорбційний (від 0,005 % до 0,25 %) в сталі вуглецевій та чавуні нелегованому.

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

ГОСТ 12.1.004–91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования (ССБП. Пожежна безпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности (ССБП. Шкідливі речовини. Класифікація та загальні вимоги щодо безпеки)

ГОСТ 12.1.010–76 ССБТ. Взрывоопасность. Общие требования (ССБП. Вибухонебезпека. Загальні вимоги)

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия (Реактивы. Натрій вуглекислий. Технічні умови)

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия (Реактивы. Кислота соляная. Технічні умови)

ГОСТ 3759–75 Реактивы. Алюминий хлористый 6-водный. Технические условия (Реактивы. Алюміній хлористий 6-водний. Технічні умови)

ГОСТ 3760–79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия (Реактивы. Аміак водний. Технічні умови)

ГОСТ 4148–78 Реактивы. Железо (II) серноокисное 7-водное. Технические условия (Реактивы. Залізо (II) сірчаноокисле 7-водне. Технічні умови)

ГОСТ 4197–74 Реактивы. Натрий азотистокислый. Технические условия (Реактивы. Натрій азотистокислий. Технічні умови)

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия (Реактивы. Кислота сірчана. Технічні умови)

ГОСТ 4208–72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора). Технические условия (Реактиви. Сіль закису заліза й амонію подвійна сірчаноокисла (сіль Мора). Технічні умови)

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия (Реактиви. Кислота азотна. Технічні умови)

ГОСТ 5457–75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия (Ацетилен розчинений і газоподібний технічний. Технічні умови)

ГОСТ 6552–80 Кислота ортофосфорная. Технические условия (Кислота ортофосфорна. Технічні умови)

ГОСТ 6691–77 Реактивы. Карбамид. Технические условия (Реактиви. Карбамід. Технічні умови)

ГОСТ 9336–75 Реактивы. Аммоний ванадиевокислый мета. Технические условия (Реактиви. Амоній ванадієвокислий мета. Технічні умови)

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия (Кислота азотна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 13610–79 Железо карбонильное радиотехническое. Технические условия (Залізо карбонільне радіотехнічне. Технічні умови)

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия (Кислота соляна особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 14262–78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия (Кислота сірчана особливої чистоти. Технічні умови)

ГОСТ 18289–78 Реактивы. Натрий вольфрамвокислый 2-водный. Технические условия (Реактиви. Натрій вольфрамвокислий 2-водний. Технічні умови)

ГОСТ 20015–88 Хлороформ. Технические условия (Хлороформ. Технічні умови)

ГОСТ 20490–75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия (Реактиви. Калій марганцевокислий. Технічні умови).

3 ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ

3.1 Загальні вимоги до методів аналізування — згідно з ДСТУ 7749.

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

4 ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,05 % ДО 0,25 %

4.1 Суть методу

Метод ґрунтується на утворенні забарвленої в жовтий колір ванадієвофосфорновольфрамової гетерополікислоти в кислому середовищі під час взаємодії ванадію (V) з ортофосфорною кислотою і вольфраматом натрію та подальшому вимірюванні оптичної густини забарвленого розчину за довжини хвилі 400 нм.

Для усунення заважаючого впливу іонів заліза (III) застосовують ортофосфорну кислоту.

4.2 Апаратура, реактиви та розчини

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розведена 1:4.

Кислота ортофосфорна — згідно з ГОСТ 6552.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760.

Амоній ванадієвокислий мета — згідно з ГОСТ 9336.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 40 г/дм³.

Натрій азотистокислий — згідно з ГОСТ 4197, розчин масовою концентрацією 100 г/дм³.

Натрій вольфрамвокислий 2-водний — згідно з ГОСТ 18289, розчин масовою концентрацією 50 г/дм³.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

Стандартні розчини ванадію.

Розчин А. 2,296 г ванадієвокислого амонію, попередньо висушеного за температури 100 °С, розчиняють у 100 см³ води, додають (2—4) краплі розчину аміаку, переливають розчин у мірну колбу місткістю 1 дм³, доливають водою до позначки та перемішують.

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

Розчин Б. 10 см³ розчину А вміщують у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

1 см³ розчину Б містить 0,0001 г ванадію.

4.3 Аналізування

4.3.1 Наважку сталі або чавуну масою 0,5 г (за масової частки ванадію (0,05—0,10) %) або 0,3 г (за масової частки ванадію (0,10—0,25) %) вміщують у конічну колбу місткістю 100 см³, додають 15 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і розчиняють, повільно нагріваючи.

Після повного розчинення наважки додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти. Вміст колби охолоджують, доливають 30 см³ води й нагрівають до розчинення солей. Якщо під час розчинювання з'являється осад (графіт, кремнієва кислота), розчин фільтрують на фільтр середньої щільності. Осад промивають (5—6) разів гарячою водою. Фільтр з осадом відкидають, а фільтрат випарюють до об'єму (30—50) см³. Розчин переливають у мірну колбу місткістю 100 см³.

До охолодженого розчину краплями, безперервно перемішуючи, додають розчин марганцевокислого калію до утворення стійкого забарвлення. Через (3—5) хв надлишок марганцевокислого калію відновлюють розчином азотистоокислого натрію, додаючи його повільно по одній краплі до знебарвлення розчину, безперервно його перемішуючи. Потім додають 5 см³ ортофосфорної кислоти, нагрівають розчин до кипіння, додають 10 см³ розчину вольфрамвокислого натрію та витримують розчин за температури (80—90) °С протягом двох—трьох хвилин. Одержаний розчин охолоджують, доливають водою до позначки та перемішують.

Оптичну густину аналізованого розчину вимірюють на спектрофотометрі за довжини хвилі 400 нм або на фотоелектроколориметрі зі світлофільтром, що має максимум пропускання в інтервалі довжин хвилі (400—450) нм. Як розчин порівняння використовують розчин аналізованої проби, приготований без додавання вольфрамвокислого натрію.

Одночасно з аналізуванням виконують контрольний дослід на забруднення реактивів. Від значення оптичної густини кожного аналізованого розчину віднімають значення оптичної густини контрольного дослід.

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

4.3.2 Побудова градувального графіка

У шість конічних колб місткістю 100 см³ вміщують по (0,3—0,5) г карбонільного заліза залежно від наважки проби. У п'ять із них послідовно додають стандартний розчин Б кількістю (2,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0) см³, що відповідає (0,0002; 0,0004; 0,0005; 0,0006; 0,0008) г ванадію. Шосту наважку використовують для виконання контрольного дослід.

У колби додають по 15 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і розчиняють залізо, помірно нагріваючи. Далі аналізування виконують, як зазначено в 4.3.1.

Як розчин порівняння використовують розчин контрольного дослід.

За знайденими значеннями оптичної густини розчинів і відповідними до них значеннями маси ванадію будують градувальний графік у координатах оптична густина — маса ванадію, г. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка ванадію, у відсотках.

4.4 Опрацювання результатів

4.4.1 Масову частку ванадію X_1 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_1 = \frac{m_1}{m} \cdot 100, \quad (1)$$

де m_1 — маса ванадію в аналізованій пробі, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, г.

5 ТИТРИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,02 % ДО 0,25 %

5.1 Суть методу

Метод ґрунтується на окисленні ванадію (IV) до ванадію (V) марганцевокислим калієм у сірчано-кислому середовищі й подальшому титруванні ванадію (V) розчином подвійної сірчаноокислої солі амонію — заліза (II) (солі Мора). Кінцеву точку титрування визначають амперометрично, потенціометрично або візуально.

5.2 Апаратура, реактиви та розчини

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

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розведена 1:4 та 1:50.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 25 г/дм³.

Залізо (II) сірчаноокисле 7-водне — згідно з ГОСТ 4148, свіжоприготований розчин 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 азотистоокислий — згідно з ГОСТ 4197, свіжоприготований розчин масовою концентрацією 20 г/дм³.

Сечовина — згідно з ГОСТ 6691, свіжоприготований розчин масовою концентрацією 200 г/дм³.

Натрій вуглекислий безводний — згідно з ГОСТ 83, розчин масовою концентрацією 2 г/дм³.

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

Амоній ванадієвокислий мета — згідно з ГОСТ 9336.

Стандартні розчини ванадію готують відповідно до 4.2.

Амоній-залізо (II) сірчаноокислий (сіль Мора) — згідно з ГОСТ 4208, стандартні розчини мольною концентрацією еквівалента 0,01 моль/дм³ (розчин А) та 0,002 моль/дм³ (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 солі Мора встановлюють за стандартним розчином ванадію. Для цього (5—10) см³ стандартного розчину ванадію А чи (10—20) см³ розчину Б вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають (50—70) см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 10 см³ розчину сірчаноокислого заліза та проводять через усі стадії аналізування, як зазначено у 5.3. Одержаний розчин титрують відповідним розчином солі Мора, визначаючи кінцеву точку титрування амперометричним або потенціометричним методом, або візуально, як зазначено в 5.3.

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

$$T = \frac{T_1 \cdot V_1}{V}, \quad (2)$$

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

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

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

5.3 Аналізування

5.3.1 Наважку сталі або чавуну масою 2 г (за масової частки ванадію (0,02—0,05) %) або 1 г (за масової частки ванадію (0,05—0,25) %) вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають (50—70) см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, і нагрівають до повного розчинення. Після розчинення наважки до розчину обережно додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання ще (2—3) см³ у надлишок. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти й охолоджують. Стінки стакана обмивають водою і знову випарюють до початку виділення парів сірчаної кислоти.

Вміст стакана охолоджують, додають (50—60) см³ води та нагрівають до розчинення солей. Під час аналізування чавунів або в разі випадіння в осад кремнієвої кислоти розчин після розчинення солей фільтрують на фільтр «біла стрічка». Осад промивають (5—6) разів гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води в стакан місткістю 400 см³. Фільтр з осадом відкидають. До розчину в стакані додають 50 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, охолоджують, додають (5—10) см³ розчину сірчаноокислого заліза (II), розводять водою до 150 см³ та знову охолоджують до температури (17—20) °С.

До охолодженого розчину, безперервно перемішуючи, додають краплями розчин марганцевокислого калію до стійкого рожевого забарвлення. Через (1—2) хв додають краплями розчин азотистокислого натрію 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 мілівольметр-мікроамперметр, магнітну мішалку й титрують амперометрично чи потенціометрично розчином солі Мора А чи Б (залежно від масової частки ванадію), додаючи його невеликими порціями з мікробюретки та відмічаючи показання приладу після кожного додавання титранту (у разі амперометричного титрування) або до різкого відхилення стрілки приладу (у разі потенціометричного титрування).

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

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

5.4 Опрацювання результатів

5.4.1 Масову частку ванадію (V) X_2 , у відсотках, обчислюють за формулою:

$$X_2 = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (3)$$

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.

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

6.1 Суть методу

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

6.2 Апаратура, реактиви та розчини

Потенціостат П-5827, П-5848 чи будь-який інший, що працює в режимі встановленого струму.

Установка для амперометричного титрування з двома поляризованими індикаторними електродами.

Робочий генераторний електрод — вольфрамовий із площею видимої поверхні (1,0—2,0) см².

Електрод допоміжний платиновий, площею видимої поверхні (0,5—1,0) см².

Індикаторна система: два однакових платинових електроди площею 1 см².

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

Секундомір.

Вольфрам металевий для генераторного електрода (чистота не менше ніж 99 %).

Галун залізоамонійний, розчин молярною концентрацією еквівалента 0,5 моль/дм³: 240 г залізоамонійного галуна розчиняють у 500 см³ води, обережно 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 ГОСТ 4208, розчин масовою концентрацією 12 г/дм³: 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 ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розчин молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³ готують так: у мірну колбу місткістю 1 дм³ вміщують приблизно 600 см³ води й обережно, безперервно перемішуючи, додають 2,9 см³ сірчаної кислоти ($\rho = 1,830 \text{ г/см}^3$). Розчин охолоджують, доводять водою до позначки та перемішують.

Інші реактиви та розчини — відповідно до 5.2.

6.3 Аналізування

Наважку сталі або чавуну залежно від масової частки ванадію відповідно до таблиці 1 вміщують у стакан місткістю 400 см³ і розчиняють та готують розчин до титрування відповідно до 5.3.1 до моменту його охолодження.

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—4,0 |
| « | 0,05 | « | 0,25 | « | 0,2—0,1 | 2,5—5,0 |

До одержаного розчину додають (1—2) см³ розчину Мора.

Стакан з аналізованим розчином установлюють на мішалку, вмикають перемішування, додають 10 см³ розчину залізоамонійного галууну, краплями додають розчин марганцевокислого калію до стійкого протягом 1 хв рожевого забарвлення розчину. Через (1—2) хв додають краплями розчин азотистокислого натрію 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 молярною концентрацією еквівалента 0,1 моль/дм³, опускають 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, доки 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.

6.4 Опрацювання результатів

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

$$X_3 = \frac{K \cdot I \cdot t \cdot 100}{m} \quad (4)$$

$$= \frac{A}{F} \cdot \frac{1}{n} = 0,0005280, \quad (5)$$

де F — число Фарадея ($F = 96500 \text{ Кл}$);

A — атомна маса ванадію ($A = 50,95 \text{ г}$);

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.

7 ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ З БФГА ВІД 0,02 % ДО 0,25 %

7.1 Суть методу

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

7.2 Апаратура, реактиви та розчини

Апаратура та реактиви — відповідно до 4.2 з доповненнями:

Спектрофотометр або фотоелектроколориметр.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, густиною 1,19 г/см³.

Кислота сірчана — згідно з ГОСТ 4204 або ГОСТ 14262, розведена 1:4.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Кислота ортофосфорна — згідно з ГОСТ 6552.

N-бензоілфенілгідроксиламін (БФГА), розчин масовою концентрацією 2 г/дм³ у хлороформі.

Аміак водний — згідно з ГОСТ 3760.

Хлороформ — згідно з ГОСТ 20015.

Калій марганцевокислий — згідно з ГОСТ 20490, розчин масовою концентрацією 0,3 г/дм³.

Амоній ванадієвокислий мета — згідно з ГОСТ 9336.

Стандартні розчини ванадію А та Б — відповідно до 4.2.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

7.3 Аналізування

7.3.1 Наважку сталі або чавуну масою 0,5 г (за масової частки ванадію (0,02—0,10) %) або 0,25 г (за масової частки ванадію (0,10—0,25) %) вміщують у стакан місткістю 200 см³, додають 30 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 5 см³ ортофосфорної кислоти та розчиняють, повільно нагріваючи.

Після повного розчинення наважки додають краплями азотну кислоту до припинення спінювання розчину. Розчин випарюють до появи парів сірчаної кислоти. Стінки стакана обмивають водою та знову випарюють до виділення парів сірчаної кислоти, потім охолоджують. Додають 20 см³ води та розчиняють солі, нагріваючи. Розчин охолоджують і переливають у мірну колбу місткістю 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують. У разі аналізування чавуну або в разі випадіння в осад кремнієвої кислоти, розчин фільтрують на фільтр середньої щільності й промивають осад (5—6) разів гарячою водою, збираючи фільтрат і промивні води в мірну колбу місткістю 100 см³. Фільтр з осадом відкидають.

Аліквотну частину розчину 15 см³ вміщують у ділильну воронку місткістю 100 см³, послідовно, безперервно перемішуючи, додають розчин марганцевокислого калію до появи стійкого рожевого забарвлення та ще (3—4) краплі в надлишок, витримують протягом 1 хв, додають 15 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. До розчину в 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.

Оптичну густину розчину вимірюють через 1 год на спектрофотометрі за довжини хвилі 530 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 градувальним графіком або методом порівняння зі стандартним зразком, близьким за складом до аналізованої проби й проведеним через усі стадії аналізування.

7.3.2 Побудова градувального графіка

У шість стаканів місткістю 200 см³ вміщують (0,50 або 0,25) г карбонільного заліза залежно від маси наважки проби. У п'ять із них послідовно додають (0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0) см³ стандартного розчину Б, що відповідає 0,00005; 0,00010; 0,00030; 0,00050; 0,00070 г ванадію. Шостий стакан використовують для проведення контрольного дослід на вміст ванадію в реактивах. До розчинів у стаканах додають по 30 см³ сірчаної кислоти, розведеної 1:4, 5 см³ ортофосфорної кислоти й розчиняють залізо, повільно нагріваючи. Далі аналізування виконують, як зазначено в 7.3. Як розчин порівняння використовують розчин контрольного дослід.

За знайденими значеннями оптичної густини й відповідними до них значеннями маси ванадію будують градувальний графік у координатах: оптична густина — маса ванадію, г. Допустимо будувати градувальний графік у координатах: оптична густина — масова частка ванадію.

7.4 Опрацювання результатів

7.4.1 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, визначена за градувальним графіком, г;
 m — маса наважки проби, г.

8 АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ МАСОВОЇ ЧАСТКИ ВАНАДІЮ ВІД 0,005 % ДО 0,25 %

8.1 Суть методу

Метод ґрунтується на вимірюванні ступеня поглинання резонансного випромінювання вільними атомами ванадію, які утворюються внаслідок розпилення аналізованого розчину в полум'я оксиду азоту (I) — ацетилен, за довжини хвилі 318,4 нм.

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

8.2 Апаратура та реактиви

Атомно-абсорбційний полуменевий спектрофотометр.

Лампа з порожнистим катодом для визначення ванадію.

Ацетилен розчинений і газоподібний — згідно з ГОСТ 5457.

Оксид азоту (I) фармакопейний.

Кислота соляна — згідно з ГОСТ 3118 або ГОСТ 14261, розведена 1:50.

Кислота азотна — згідно з ГОСТ 4461 або ГОСТ 11125.

Кислота хлорна, х.ч.

Алюміній хлористий — згідно з ГОСТ 3759, 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 ГОСТ 3760.

Амоній ванадієвокислий мета — згідно з ГОСТ 9336.

Залізо карбонільне радіотехнічне — згідно з ГОСТ 13610.

Стандартні розчини ванадію.

Розчин А. 2,296 г ванадієвокислого амонію, попередньо висушеного за температури (100—105) °С протягом не менше ніж 1 год 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 100 см³, доливають водою до позначки та перемішують.

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

8.3 Готування приладу

Готування приладу до аналізування виконують відповідно до інструкції, яку додають до нього. Спектрофотометр настроюють 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 сталі або чавуну масою 1 г вміщують у стакан місткістю 250 см³, додають 10 см³ соляної кислоти й 4 см³ азотної кислоти, накривають стакан годинниковим склом (далі — скло) і розчиняють, повільно нагріваючи. Після розчинення наважки додають 10 см³ хлорної кислоти й 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 см³ соляної кислоти та 20 см³ води й обережно нагрівають до розчинення солей. Розчин фільтрують через фільтр середньої щільності в мірну колбу місткістю 100 см³. Фільтр і стакан промивають гарячою соляною кислотою, розведеною 1:50, збираючи промивні води в ту саму мірну колбу. До охолодженого розчину додають 10 см³ розчину хлористого алюмінію, доливають водою до позначки водою та перемішують.

Для готування розчину контрольного дослідження через усі стадії аналізування проводять наважку карбонільного заліза, яка дорівнює наважці аналізованій 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 визначають за градувальним графіком.

8.5 Побудова градувального графіка

У вісім стаканів місткістю 250 см³ вміщують по 1 г карбонільного заліза, додають по 10 см³ соляної кислоти й 4 см³ азотної кислоти. Стакани накривають склом і розчиняють наважку, помірно нагріваючи. Після розчинення заліза стакани з розчинами охолоджують. У сім із них послідовно додають (0,5; 0,7; 1,0; 1,2; 1,5; 2,0; 2,5) см³ стандартного розчину Б, що відповідає (0,00005; 0,00007; 0,00010; 0,00012; 0,00015; 0,00020; 0,00025) г ванадію. Восьмий стакан використовують для контрольного дослідження. Далі аналізування продовжують, як зазначено у 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, визначена за градувальним графіком, г;

m — маса наважки проби, г.

9 НОРМИ ТОЧНОСТІ

9.1 Норми точності та нормативи контролю точності визначення масової частки ванадію наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

У відсотках

| Масова частка ванадію | Границя допустимої похибки результатів аналізування, Δ | Допустима розбіжність | | | |
|---------------------------|---|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|
| | | двох середніх результатів аналізування, одержаних у різних умовах, D_2 | двох одночасних визначень, d_2 | трьох одночасних 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 « 0,25 « | 0,017 | 0,021 | 0,017 | 0,021 | 0,011 |

10 ВИМОГИ ДО КВАЛІФІКАЦІЇ ОПЕРАТОРА

10.1 До роботи з устаткуванням допускають осіб, які вивчили методика 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, ГОСТ 12.1.004, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ 12.1.010 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.

Код УКНД 77.080.01

Ключові слова: чавун, сталь, ванадій, фотометричний метод, титриметричний метод, кулонометричний метод, екстракційно-фотометричний метод, атомно-абсорбційний метод, наважка, похибка, градувальний графік, розчин, стандартний зразок.
